



Santa Margarida Ribeiro dos Santos

Licenciada em Engenharia de Energias Renováveis e Ambiente

(Instituto Politécnico de Portalegre)

Produção de carvões a partir de resíduos lenhocelulósicos e lipídicos

Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em Bioenergia

Orientadora: Maria Margarida Boavida Pontes Gonçalves, Professora Auxiliar da
Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

Co-orientadora: Catarina Pereira Nobre, Mestre em Energia e Bioenergia,
Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa



**FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA**

Setembro 2018

Copyright

Produção de carvões a partir de resíduos lenhocelulósicos e lipídicos

Copyright 2018 © Santa Margarida Ribeiro dos Santos, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa. A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Partes deste trabalho foram aceites para comunicação em painel:

Margarida Santos, Catarina Nobre, Luís Durão e Margarida Gonçalves, “Hydrothermal carbonization of lignocellulosic and lipidic wastes mixtures”, 27th European Biomass Conference and Exhibition, 27-30 Maio 2019, Lisboa, Portugal.

Não é sobre chegar no topo do mundo e saber que venceu,

é sobre escalar e sentir que o caminho te fortaleceu.

(Ana Vilela)

Agradecimentos

Gostaria de deixar o meu apreço à minha orientadora, Professora Doutora Maria Margarida Gonçalves, por saber como ninguém transmitir os seus conhecimentos, pelos ensinamentos, pela sua paciência, e por permitir-me a total liberdade no laboratório. Agradeço ainda, a oportunidade concedida de trabalhar com processos termoquímicos, sempre foram os meus preferidos, de trabalhar consigo e com a melhor equipa do departamento.

À Professora Doutora Benilde Mendes, Presidente do DCTB da FCT-UNL, pela oportunidade concedida para a realização desta Dissertação, pelo apoio e disponibilidade manifestados ao longo destes dois anos. Obrigada pelas aulas de Política das Energias Renováveis, conseguiu transmitir-me uma nova perspetiva sobre a legislação.

A todos os professores do DCTB, pelos conhecimentos transmitidos, pela simpatia demonstrada e por prezarem sempre a igualdade.

A ti, minha co-orientadora Mestre Catarina Nobre, agradeço pelo *know-how*, pela sabedoria “ninguém tira 20, és um orgulho”, pela paciência quando tentavas explicar-me algo vezes sem conta. Agradeço a confiança depositada que me permitiu aventurar pelo laboratório sem calafrios. Obrigada pela companhia na realização dos ensaios, por nunca deixares de saber do que se passava, dos resultados obtidos, por explicares sempre o porquê de as coisas terem ou não corrido como eu esperava. Nada disto seria concretizado sem ti, deste tudo por mim e pela minha dissertação. Não te escolhi, nem tu a mim, mas foste a melhor co-orientadora que podia ter. Obrigada, *oh Maria*.

Ao professor Luís Durão, por ter acompanhado toda a minha vida académica enquanto meu professor, por ter sido um exemplo e uma inspiração enquanto pessoa e profissional.

Agradeço a todos que partilharam comigo o laboratório 367, ao Ricardo que é um ser humano incrível, muito inteligente, foste e és a alma do laboratório, à Leonor, que foi a minha companheira, não conheço ninguém com um coração tão bom e puro como o teu, à Catarina Viegas, que foi uma ótima professora, à Liliana, Carolina e ao João pelas brincadeiras e simpatia. Á minha Joana, amiga que ganhei no 367, que é uma mulher incrível, quero estar contigo quando ganhares o prémio Nobel.

Por fim, agradeço à minha família, minha avó, minha irmã e meu *little brother* que são a minha inspiração, aos meus pais que acreditam mais do que eu própria nas minhas capacidades, e que puseram e põem a minha formação acima de tudo. Eu não sou o vosso orgulho, vocês é que são o meu.

Ao Cláudio, pela amizade, pelos conselhos, por fazer-me seguir os meus sonhos, por tudo.

Resumo

A presente dissertação visa estudar a conversão termoquímica de resíduos lenhocelulósicos e suas misturas com resíduos lipídicos através de processos de carbonização tradicional e carbonização hidrotérmica (HTC). As matérias-primas utilizadas foram uma mistura de resíduos lenhocelulósicos (biomassa CMC), folhas de eucalipto e casca de pinheiro, e o resíduo lipídico resultante da filtração de óleos alimentares usados.

A carbonização tradicional foi estudada para temperaturas entre 250 °C e 350 °C, tempos de reação entre 15 min e 60 min utilizando biomassa CMC com percentagem de incorporação do resíduo lipídico na gama de 0 % a 40 %, utilizando a metodologia de superfície de resposta. O processo de carbonização tradicional apresentou um rendimento entre 33,1 % e 88,2 % e permitiu melhorar a homogeneidade, teor de carbono fixo (11,2 % a 50,2 %) e poder calorífico dos biocarvões (14,9 MJ/kg a 23,7 MJ/kg), relativamente às matérias-primas, mas os seus elevados teores de cinzas (5,1 % a 30,5 %) prejudicam a sua qualidade combustível. A carbonização hidrotérmica (HTC) foi estudada variando os parâmetros temperatura (200 °C a 300 °C), volume de água adicionada mantendo a razão biomassa: água constante (250 mL a 750 mL), razão biomassa: água (1:5 a 1:15), percentagem de incorporação do resíduo lipídico (0 % a 40 %) e tipo de biomassa utilizada (biomassa CMC, folhas de eucalipto e casca de pinheiro). O processo de HTC apresentou rendimentos entre 29,7 % e 57,2 % e permitiu produzir hidrocarvões, com propriedades melhoradas de carbono fixo (15,1 % a 42,0 %), teor de carbono (51,7 % a 64,5 %), teor de cinzas (1,5 % a 4,8 %) e poder calorífico (21,1 MJ/kg a 24,1 MJ/kg). A temperatura do processo e a razão biomassa:água foram os parâmetros do processo com maior influência nas propriedades dos hidrocarvões, bem como da fase aquosa que constitui um efluente do processo. A redução do teor de cinzas dos hidrocarvões é a principal vantagem deste processo e atingiu um valor máximo de 77,9 % para HTC a 250 °C durante 30 minutos. As fases aquosas do processo de HTC apresentam elevadas concentrações de açúcares redutores (4861,3 mg/L a 10255,0 mg/L), azoto total (6,9 mg/L a 109,5 mg/L), CQO e CBO₅. As razões CBO₅/CQO (0,01 a 0,02) indicam a baixa biodegradabilidade desses efluentes e a necessidade de estudar a sua remediação. Os principais compostos orgânicos detetados na fase aquosa por cromatografia gasosa e espectrometria de massa foram ácidos orgânicos, compostos fenólicos, furanos, álcoois e aldeídos. A adsorção de compostos fenólicos em carvão ativado permite uma redução de 50 % da sua concentração para uma razão carvão:fase aquosa de 0,83 g de carvão/100 mL de fase aquosa.

Palavras-chave: resíduos lenhocelulósicos, carbonização, carbonização hidrotérmica, biocarvão, hidrocarvão.

Abstract

The present dissertation aims to study the thermochemical conversion of lignocellulosic wastes and their mixtures with lipid wastes through traditional carbonization and hydrothermal carbonization processes.

The raw materials used were a mixture of lignocellulosic residues (biomassa CMC), eucalyptus leaves, pine bark, and the lipid residue resulting from the filtration of used cooking oils.

Traditional carbonization was studied for temperatures between 250 °C and 350 °C, reaction times between 15 min and 60 min, using the lignocellulosic residues sample with incorporation of lipidic residue (0 % to 40 % incorporation). The design of the experiments was done using Response Surface Methodology. The traditional carbonization process showed char mass yields between 33.1 % and 88.2 % and allowed to improve the homogeneity, fixed carbon content (11.2 % to 50.2 %) and calorific value of (14.9 MJ / kg to 23.7 MJ / kg) of the raw materials. The produced biochars also presented high ash content (5.1 % to 30.5 %), which is a crucial parameter regarding fuel quality.

Hydrothermal carbonization (HTC) was studied by varying temperature (200 °C to 300 °C), volume of water added maintaining the ratio water:biomass constant (250 mL to 750 mL), ratio biomass:water (1:5 to 1:15), percentage of incorporation of the lipid residue (0 % to 40 %) and type of biomass used (lignocellulosic residues, eucalyptus leaves and pine bark). The HTC process presented hydrochar mass yields between 29.7 % and 57.2 %. The produced hydrochars presented improved fuel properties, mainly fixed carbon (15.1 % to 42.0 %), carbon content (51.7 % to 64.5 %), ash content (1.5 % to 4.8 %) and calorific value (21.1 MJ/kg at 24.1 MJ/kg). The process temperature and the biomass:water ratio were the process parameters with the greatest influence on the properties of the hydrochars. Reduction of the ash content of the hydrochars is the main advantage of this process and has reached a maximum value of 77.9 % for HTC conducted at 250 °C for 30 minutes. The aqueous phases of the HTC process, represent a contaminated effluent from the process and showed high concentrations of reducing sugars (4861.3 mg/L at 10255.0 mg/L), Kjeldahl nitrogen (6.9 mg/L at 109.5 mg/L), COD and CBO₅. The CBO₅/COD ratios were below 0.02, and they indicate the low biodegradability of these effluents and the need to study their remediation. The major organic compounds present in this effluent were detected by gas chromatography and mass spectrometry, and were mainly organic acids, phenolic compounds, furans, alcohols and aldehydes. Adsorption onto activated carbon allows a 50 % reduction of the phenolic compounds present in this effluent, for a carbon:effluent ratio of 0,83 g /100 mL.

Keywords: lignocellulosic wastes, carbonization, hydrothermal carbonization, biochar, hydrochar,

Índice

Copyright	iii
Agradecimentos	ix
Resumo	xi
Abstract.....	xiii
Índice	xv
Índice de Figuras	xvii
Índice de Tabelas	xxi
Lista de abreviaturas	xxiii
Capítulo 1 - Introdução	1
1.1. Contextualização do problema	1
1.2. Biomassa e resíduos	4
1.2.1. Biocombustíveis, combustíveis derivados de biomassa e sustentabilidade.....	5
1.2.2. Utilização de biomassa para produção de calor e eletricidade	7
1.3. Pré-tratamentos termoquímicos como operações de melhoramento das qualidades dos combustíveis de biomassa e resíduos	9
1.3.1. Torrefação e Carbonização	10
1.3.2. Carbonização Hidrotérmica.....	13
1.4. Valorização energética de resíduos lipídicos	16
1.5. Conversão termoquímica de misturas de resíduos lenhocelulósicos e lipídicos	19
1.6. Objetivos e estrutura da dissertação	20
Capítulo 2 - Materiais e métodos.....	22
2.1. Torrefação e carbonização de baixa temperatura	22
2.1.1. Matérias-primas.....	22
2.1.2. Caracterização das matérias-primas e das diferentes misturas.....	24
2.1.3. Metodologia de superfície de resposta (RSM)	28
2.1.4. Ensaio de torrefação e carbonização a baixa temperatura.....	31
2.1.5. Caracterização dos biocarvões	31
2.2.1. Matérias-primas.....	32
2.2.2. Ensaio de carbonização hidrotérmica (HTC).....	33
2.2.3. Caracterização da matéria-prima e dos hidrocarvões	34
2.2.4. Caracterização da fase aquosa de HTC	34
2.2.5. Remediação da fase aquosa	40

2.2.6. Tratamento estatístico dos resultados	41
Capítulo 3 - Resultados e Discussão.....	42
3.1. Carbonização tradicional.....	42
3.1.2. Caraterização das matérias-primas	42
3.1.3. Metodologia de Superfície de Resposta (RSM)	48
3.2. Carbonização Hidrotérmica.....	59
3.2.1. Caraterização das matérias-primas	59
3.2.2. Rendimento mássico da carbonização hidrotérmica.....	65
3.2.3. Caraterização dos hidrocarvões	68
3.2.4. Caraterização da fase aquosa da HTC	87
3.2.5. Remediação da fase aquosa de HTC por adsorção com carvão ativado.....	112
Capítulo 4 - Conclusões finais e perspectivas futuras	116
Referências bibliográficas	119
Anexo.....	137

Índice de Figuras

Figura 1.1: Emissões em % de GEE por setor na EU em 2014.....	1
Figura 1.2: Evolução do destino dos RU gerados em Portugal.....	3
Figura 1.3: Processos de conversão de energia	7
Figura 1.4: Diagrama de van Krevelen	11
Figura 1.5: Diagrama de fases para água.....	13
Figura 1.6: Produção de óleos alimentares novos e OAU em 2015	17
Figura 2.1: Representação das matérias-primas utilizadas na carbonização tradicional	22
Figura 2.2: Processo de filtração dos OAU rececionados pela empresa Ecomovimento, S.A.	23
Figura 2.3: Representação das diferentes incorporações de resíduo lipídico à biomassa CMC utilizados na carbonização tradicional.	24
Figura 2.4: Resíduos utilizados nos ensaios de carbonização hidrotérmica.....	32
Figura 3.1: Caraterização quanto ao teor de gordura (lípidos), proteína e hidratos de carbono do resíduo lipídico.....	45
Figura 3.2: Representação dos biocarvões obtidos.....	49
Figura 3.3: Superfície de resposta relativa ao rendimento mássico da carbonização tradicional. a) Rendimento em função da percentagem de incorporação e temperatura; b) Rendimento em função do tempo e da temperatura.	53
Figura 3.4: Superfície de resposta relativa à matéria volátil obtida dos biocarvões em função do tempo e da temperatura.	54
Figura 3.5: Superfície de resposta relativa ao teor de cinzas dos biocarvões em função do tempo e da temperatura.	55
Figura 3.6: Superfície de resposta relativa ao teor de carbono fixo dos biocarvões. a) Carbono fixo em função da percentagem de incorporação e temperatura; b) Carbono fixo em função do tempo e da temperatura.	56
Figura 3.7: Superfície de resposta relativa ao PCS estimado dos biocarvões. a) PCS em função da percentagem de incorporação e temperatura; b) PCS em função do tempo e da temperatura.	57
Figura 3.8: Composição mineral das cinzas das matérias-primas utilizadas nos ensaios de HTC.....	64
Figura 3.9: Representação dos hidrocarvões obtidos no processo de HTC com a variação da temperatura, volume de água e razão biomassa/água.....	69
Figura 3.10: Representação dos hidrocarvões obtidos no processo de HTC com a variação da percentagem de incorporação do resíduo lipídico.	69
Figura 3.11: Representação dos hidrocarvões obtidos no processo de HTC com a variação da matéria-prima.....	70
Figura 3.12: Composição imediata dos hidrocarvões de HTC segundo os parâmetros variados (resultados expressos em base seca).....	71

Figura 3.13: Diagrama de van Krevelen para as matérias primas, respectivos hidrocarvões e 3 combustíveis fósseis	80
Figura 3.14: Composição da fração mineral dos hidrocarvões obtidos com a variação da temperatura, volume de água e razão biomassa:água.....	83
Figura 3.15: Composição da fração mineral dos hidrocarvões obtidos com a variação da percentagem de incorporação de resíduo lipídico.....	85
Figura 3.16: Composição da fração mineral dos hidrocarvões obtidos com a variação do tipo de biomassa.....	86
Figura 3.17: Representação das fases aquosas dos processos de HTC obtidas com a variação da temperatura, volume de água e razão biomassa:água.....	88
Figura 3.18: Representação das fases aquosas do processo de HTC obtidas com a variação da percentagem de incorporação do resíduo lipídico.....	89
Figura 3.19: Representação das fases aquosas do processo de HTC obtidas com a variação da matéria prima.....	89
Figura 3.20: Teor de compostos fenólicos totais na fase aquosa do processo de HTC de acordo com os diferentes parâmetros testados.....	93
Figura 3.21: CBO ₅ e CQO da fase aquosa do processo de HTC de acordo com os diferentes parâmetros testados.....	99
Figura 3.22: Sólidos totais, voláteis e fixos na fase aquosa do processo de HTC de acordo com os diferentes parâmetros testados.....	102
Figura 3.23: Composição mineral da fase aquosa do processo de HTC de acordo com a variação da razão biomassa: água e percentagem de incorporação.....	104
Figura 3.24: Cinética de adsorção dos compostos fenólicos totais na fase aquosa de HTC utilizando carvão ativado como adsorvente.	113
 Figura A.1: Reta de calibração utilizada para a determinação de açúcares totais.	137
Figura A.2: Reta de calibração utilizada para a determinação de compostos fenólicos totais.	137
Figura A.3: Reta de calibração utilizada para a determinação de açúcares redutores	138
Figura A.4: Reta de calibração utilizada para a determinação de fósforo total.....	138
Figura A.5: Cromatograma correspondente ao ensaio de HTC a 200 °C, com biomassa CMC aditivada com 20% do resíduo lipídico.....	139
Figura A.6: Cromatograma correspondente ao ensaio de HTC a 250 °C, com biomassa CMC aditivada com 20% do resíduo lipídico e a uma razão biomassa: água de 1:10. Este ensaio é utilizado para o estudo da temperatura, da razão biomassa: água e da percentagem de incorporação.....	139
Figura A.7: Cromatograma correspondente ao ensaio de HTC a 300 °C, com biomassa CMC aditivada com 20% do resíduo lipídico.....	140
Figura A.8: Cromatograma correspondente ao ensaio de HTC de 250 mL de água e 25 g de biomassa CMC aditivada com 20 % do resíduo lipídico.	141
Figura A.9: Cromatograma correspondente ao ensaio de HTC, 750 mL de água e 75 g de biomassa CMC aditivada com 20 % do resíduo lipídico.	141

Figura A.10: Cromatograma correspondente ao ensaio de HTC, razão biomassa: água de 1:5.....	142
Figura A.11: Cromatograma correspondente ao ensaio de HTC com razão biomassa: água de 1:15.	142
Figura A.12: Cromatograma correspondente ao ensaio de HTC com biomassa CMC pura (sem incorporação do resíduo lipídico) a 250 °C com uma razão biomassa: água de 1:10.....	143

Índice de Tabelas

Tabela 1.1: Diferentes formas de tratamento de resíduos na EU-28 e em Portugal.....	2
Tabela 2.1: Biomassas utilizadas neste trabalho, proporções de mistura utilizadas, códigos de amostra e respectivas designações.....	23
Tabela 2.2: Graus de importância atribuídos às variáveis na otimização das condições de torrefação e carbonização.....	30
Tabela 2.3: Biomassas utilizadas na HTC, proporções de mistura utilizadas, códigos de amostra e respectivas designações.....	32
Tabela 2.4: Esquema experimental relativo aos ensaios de HTC.....	33
Tabela 2.5: Tabela de conversão para o cálculo de CBO ₅	37
Tabela 3.1: Análise imediata e poder calorífico superior estimado para as duas matérias-primas utilizadas na carbonização tradicional.....	42
Tabela 3.2: Valores médios e respetivos desvios-padrão da análise imediata e poder calorífico superior estimado para as misturas produzidas com a biomassa CMC e o resíduo lipídico.	46
Tabela 3.3: Rendimento mássico, análise imediata e poder calorífico dos biocarvões obtidos com a carbonização tradicional.....	50
Tabela 3.4: Equações geradas pela RSM correspondente ao rendimento mássico, matéria volátil, cinzas, carbono fixo e PCS estimado.	51
Tabela 3.5: Composição imediata das matérias-primas utilizadas nos ensaios de carbonização hidrotérmica.	59
Tabela 3.6: Análise elementar e PCS das amostras de biomassas utilizadas na HTC.....	62
Tabela 3.7: Rendimento mássico obtido nos ensaios de HTC de acordo com várias condições testadas.	65
Tabela 3.8: Análise elementar dos hidrocarvões e das respetivas matérias-primas.	76
Tabela 3.9: Caracterização das fases aquosas de HTC quanto ao pH e condutividade elétrica.	90
Tabela 3.10: Açúcares redutores, azoto Kjeldahl e fósforo total das fases aquosas de HTC de acordo com os parâmetros testados.....	96
Tabela 3.11: Principais compostos orgânicos nas fases aquosas de HTC analisados por GC-MS. 20 % inc- biomassa CMC aditivada com 20 % do resíduo lipídico.	106

Lista de abreviaturas

APA - Agência Portuguesa do Ambiente
C₀ – Concentração final de fenólicos totais
CAE – Classificação Portuguesa das Atividades Económicas
CBO₅ - Carência Bioquímica de Oxigénio
CE - Comissão Europeia
CQO - Carência Química de Oxigénio
C_i – Concentração inicial de fenólicos totais
DGEG - Direção Geral de Energia e Geologia
GEE - Gases com Efeito de Estufa
HTC - *Hydrothermal carbonization*
HTL – *Hydrothermal liquefaction*
IEA - *International Energy Agency*
ILUC - Alterações Indiretas do Uso do Solo
OAU - Óleo Alimentar Usado
PAH's - *Polycyclic aromatic hydrocarbons*
PCS - Poder Calorífico Superior
RED II - *Renewable Energy Directive II*
RSM - Metodologia de Superfície de Resposta
RSU - Resíduos Sólidos Urbanos
RU - Resíduos Urbanos
RUB - Resíduos Urbanos Biodegradáveis
SF - Sólidos Fixos
SGRU - Sistema de Gestão de Resíduos Urbanos
ST - Sólidos Totais
SV- Sólidos Voláteis
UE - União Europeia

Fórmulas químicas

Al - Alumínio
C - Carbono
Ca - Cálcio
CaO - Óxido de cálcio
CH₄ - Metano
Cl - Cloro
CO - Monóxido de carbono
CO₂ - Dióxido de carbono

C_xH_x - Hidrocarbonetos
Fe - Ferro
 Fe_2O_3 - Óxido de ferro III
H - Hidrogénio
 H_2O - Água
 H_2SO_4 - Ácido sulfúrico
 H_3BO_3 - Ácido bórico
HCl - Ácido clorídrico
 $HgSO_4$ - Sulfato de mercúrio
 HNO_3 - Ácido nítrico
K - Potássio
 $K_2Cr_2O_7$ - Dicromato de potássio
 K_2O - Óxido de potássio
 K_2SO_4 - Sulfato de potássio
KOH – Hidróxido de potássio
Mg - Magnésio
MgO - Óxido de magnésio
N - Azoto
 N_2O - Protóxido de azoto
 Na_2CO_3 - Carbonato de cálcio
 Na_2O - Óxido de sódio
 Na_2SO_4 - Sulfato de sódio
NaOH - Hidróxido de sódio
NO - Monóxido de azoto
 NO_x - Óxidos de azoto
O - Oxigénio
P - Fósforo
 P_2O_5 - Óxido de fósforo V
Pb - Chumbo
S - Enxofre
Se - Selénio
Si - Silício
 SO_3 - Óxido Sulfúrico
 SO_x - Óxidos de enxofre
Ti - Titânio
Zn – Zinco

Unidades de medida

% m/m - percentagem mássica

% v/v - percentagem volumétrica

bh - base húmida

bs - base seca

bssc – base seca sem cinzas

g/L - grama por litro

g/mol - grama por mole

GWh - Giga Watt-hora

mg/L - miligrama por litro

min - minutos

MJ/kg - Mega Joule por quilograma

mL - mililitro

mS/cm - milisiemens por centímetro

Mton - Mega toneladas

°C - grau Celsius

Capítulo 1 - Introdução

1.1. Contextualização do problema

Os combustíveis fósseis representam, desde a revolução industrial, um papel fundamental no desenvolvimento tecnológico, social e económico. Ao longo do século XX, registou-se um aumento sem precedentes na utilização de combustíveis fósseis e na extração de recursos naturais. Atualmente, estes combustíveis mantêm a sua posição dominante, sendo as fontes mais utilizadas para satisfazer a procura energética a nível mundial.

De acordo com dados da Direção Geral de Energia e Geologia (DGEG), Portugal consumiu, em 2016, cerca de 21917 Ktep de energia primária. Deste valor total, 9391 Ktep correspondem à utilização de petróleo e derivados (cerca de 42,85 % do consumo total) e apenas 1323 Ktep de biomassa lenhocelulósica (6,04 % do consumo final) (DGEG, 2017).

Segundo estudos realizados pela Agência Internacional de Energia (IEA), prevê-se que o consumo de energia primária mundial irá aumentar cerca de 30 % entre 2017 e 2040. Prevê-se ainda que cerca de 40% do aumento na procura de energia primária seja colmatado através de energias renováveis, no entanto, os combustíveis fósseis vão continuar a ser a principal fonte de energia utilizada, sendo o gás natural o mais procurado, com um aumento previsto de consumo de 45 % até 2040 (IEA, 2017).

De acordo com avaliações científicas do Painel Intergovernamental sobre as Alterações Climáticas (IPCC), a procura desenfreada pelos recursos e a crescente atividade humana (Figura 1.1), que emitem gases com efeito de estufa (GEE), como a queima de combustíveis fósseis, são as principais causas da deflorestação e alterações climáticas (Comissão Europeia, 2014a).

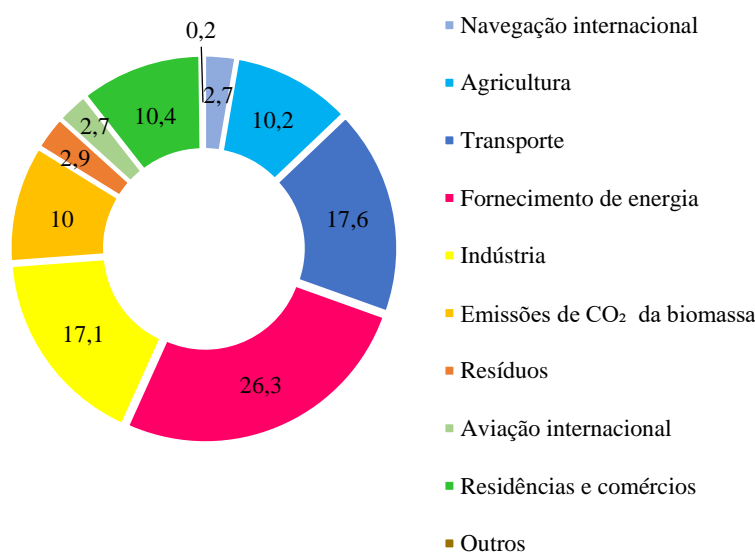


Figura 1.1: Emissões em % de GEE por setor na EU em 2014 (*adaptado de Statistical Report, 2017*).

Adicionalmente, o aumento das emissões de GEE é acompanhado e impulsionado pelo aumento da quantidade de resíduos produzidos, podendo ser ambos relacionados com o crescimento demográfico e a economia linear caracterizada por extrair, transformar, consumir e descartar (Eurostat, 2017; INGENIUM, 2018). As atividades produtivas e de consumo das economias europeia e portuguesa geraram, em 2014, cerca de 2495 e 14,6 Mton de resíduos, respetivamente. Destes resíduos, cerca de 2320 Mton foram tratadas na União Europeia e 9,9 Mton em Portugal (Tabela 1.1). É de destacar que cerca de 47,4 % e 31,8 % dos resíduos gerados na União Europeia e em Portugal não foram sujeitos a nenhum tipo de valorização, sendo depositados em aterro (Eurostat, 2017).

Tabela 1.1: Diferentes formas de tratamento de resíduos na EU-28 e em Portugal (Eurostat, 2017).

	Total (Mton)	Aterro (%)	Incineração (%)	Recuperação energética (%)	<i>Backfilling</i> (%)	Reciclagem (%)
UE-28	2319,5	47,4	1,5	4,7	10,0	36,2
Portugal	9,9	31,8	10,0	3,1	0,0	55,0

Segundo Martinho e colaboradores, toda a cadeia de resíduos, desde a produção até à eliminação final, gera impactos negativos ao ecossistema e riscos para a saúde pública, através da poluição dos solos e das águas superficiais e subterrâneas, odores, emissões de poluentes e contaminação da flora e da fauna. O encaminhamento dos resíduos para qualquer uma das operações de gestão, reciclagem, tratamento ou deposição final em aterro, não significa automaticamente a eliminação destes problemas (Martinho *et al.*, 2000).

Durante a gestão e eliminação de resíduos são produzidos gases que contribuem para o efeito de estufa, nomeadamente, o dióxido de carbono (CO₂), o metano (CH₄) e o óxido nitroso (N₂O). O mais problemático, o CH₄, resulta da degradação anaeróbia dos resíduos biodegradáveis depositados em aterro, processo que se estima contribuir com cerca de 1/3 das emissões antropogénicas de CH₄ na União Europeia (UE) (Monni *et al.*, 2006). A UE tem estado sempre na vanguarda da luta contra as alterações climáticas, incentivando a transição para uma economia hipocarbónica através da adoção de uma série de medidas políticas para reduzir a emissões de GEE (Comissão Europeia, 2014a).

A Comissão Europeia (CE) propôs estratégias e metas relativas à deposição de resíduos em aterro, apresentadas na Diretiva 1999/31/CE do Conselho, de 26 de abril de 1999, que estabelece medidas de redução da quantidade de resíduos eliminados através da deposição em aterros, com objetivo de reduzir a produção e emissão de GEE. Esta diretiva apresenta metas de redução da quantidade de resíduos urbanos biodegradáveis (RUB) (em peso) destinados a aterro, de 25 % para 2006, de 50 % para 2009 e 65 % em 2020, relativamente aos RUB depositados em aterro, em 1995 (Portaria n.º 187-A/2014, 17 de setembro). Atualmente, as novas regras de deposição de resíduos em aterros, aprovada pelo Parlamento Europeu e que altera a Diretiva 1999/31/CE, determinam que os Estados Membros deverão assegurar

que os bio-resíduos sejam objeto de recolha seletiva ou reciclados na fonte até ao final de 2023 e que ocorra uma redução de 50 % na produção de resíduos alimentares, até 2030. Também neste ano deverão ser atingidos níveis de reciclagem de 70 % para as embalagens e de 65 % para os resíduos urbanos. Finalmente, a quantidade de resíduos urbanos depositados em aterro não deverá ultrapassar os 10% em 2035 (Parlamento Europeu, 2018). A Diretiva 2008/98/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 19 de novembro de 2008, estabelece a hierarquia dos resíduos, dando ênfase à prevenção e redução, na ótica de produzir menos e fazer uma utilização mais inteligente. Nesta hierarquia, a eliminação definitiva de resíduos, nomeadamente a sua deposição em aterro, constitui a última opção de gestão, justificando-se apenas quando seja técnica ou financeiramente inviável a prevenção, a reutilização, a reciclagem ou outras formas de valorização, como a energética (Diretiva 2008/98/CE).

A produção de grandes quantidades de resíduos e sua posterior deposição em aterro representa uma perda de recursos naturais. A criação de impostos sobre a deposição em aterro e de outras taxas incidindo, por exemplo, na quantidade de resíduos produzidos e não reaproveitados (*pay as you throw*) pode contribuir não só para alcançar os objetivos estabelecidos pela Diretiva 1999/31/CE do Conselho, como pode significar uma oportunidade económica de criação de valor, permitindo a valorização desses resíduos (Comissão Europeia, 2014b).

Daí surge o modelo de desenvolvimento económico que se pretende instalar, nomeadamente, o conceito da economia circular, numa perspetiva de rentabilizar os desperdícios de resíduos e subprodutos. A adoção de estratégias de economia circular a nível global, europeu e nacional traz consigo, não só a necessidade de desviar os recursos dos aterros como também, a necessidade de promover a simbiose industrial, em que há troca de resíduos entre empresas com vista a maximizar a sua reciclagem ou valorização.

A figura 1.2 apresenta a avaliação da evolução do destino dado aos RU gerados (expressa em $\times 10^6$ toneladas) em território nacional. Apesar do crescimento da fração destinada a valorização energética e outros tipos de valorização, ainda subsiste uma fração considerável que é depositada em aterro, e para a qual se devem procurar formas de gestão alternativas e mais sustentáveis.

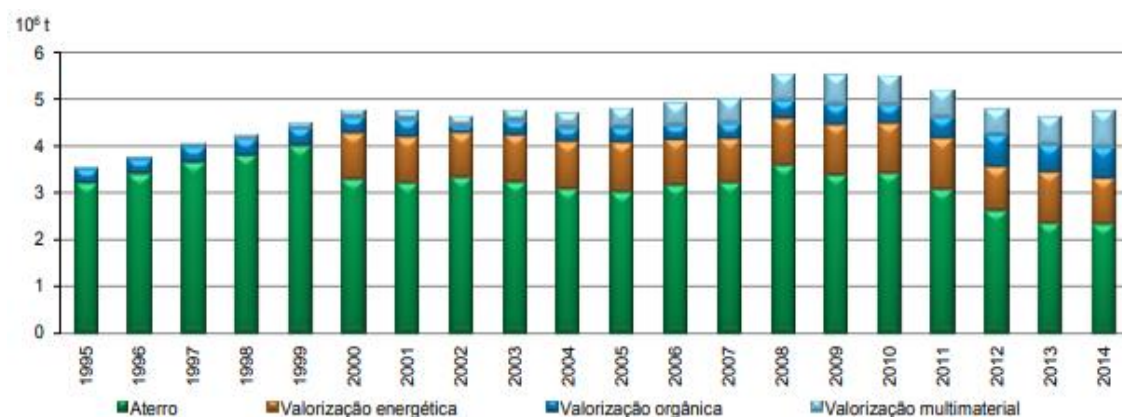


Figura 1.2: Evolução do destino dos RU gerados em Portugal (INE, 2016).

1.2. Biomassa e resíduos

De acordo com o Decreto-Lei n.º 73/2011 de 17 junho, artigo 3º, resíduos são “quaisquer substâncias ou objetos de que o detentor se desfaz ou tem a intenção ou a obrigação de se desfazer”.

A biomassa é definida como sendo a fração biodegradável de produtos, resíduos e detritos de origem biológica provenientes da agricultura (incluindo substâncias de origem vegetal e animal), da exploração florestal e de indústrias afins, incluindo da pesca e da aquicultura, bem como a fração biodegradável dos resíduos industriais e urbanos (Diretiva 2009/28/CE). Portanto, um resíduo pode ser considerado biomassa, desde que a sua origem seja biológica.

São muitas as fontes de biomassa, apresentando-se sob diversas formas, podendo variar desde resíduos florestais, como podas de árvores de fruto, serradura de pinho, bagaço de azeitona até a fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos (RSU), resíduos urbanos lenhocelulósicos, resíduos animais ou óleos alimentares usados (OAU). Estes resíduos são provenientes de indústrias de transformação da madeira, indústrias florestais, indústrias agrícolas e indústrias alimentares (Saidur *et al.*, 2011).

A biomassa é composta essencialmente por carbono e oxigénio e em menor percentagem por hidrogénio, enxofre, azoto e cinzas. Devido a essa composição, pode ser usada como combustível para a produção de energia (Karkania *et al.*, 2012). As biomassas lipídicas e lenhocelulósicas são as mais utilizadas nas indústrias de bioenergia, na produção de combustíveis líquidos e sólidos. A biomassa lipídica é essencialmente constituída por triglicéridos, compostos com uma estrutura carbonosa, poucos átomos de oxigénio e fraca solubilidade na água. A biomassa lenhocelulósica é composta por celulose, hemiceluloses, lenhina e, em pequena quantidade, extrativos. Tem uma estrutura rica em carbono e oxigénio, e elevada humidade quando no estado bruto (Molino *et al.*, 2014).

A biomassa durante o seu ciclo de vida, absorve e armazena dióxido de carbono, retirando-o da atmosfera e emitindo-o durante a combustão. É considerada uma conversão de carbono neutro¹, já que a biomassa consome uma quantidade de dióxido de carbono durante o crescimento que equivale ao CO₂ que é libertado durante a combustão (Comissão Europeia, 2014a; Demirbas, 2004). Em termos gerais, estima-se que a silvicultura e a agricultura na UE eliminem da atmosfera uma quantidade de carbono equivalente a cerca de 9 % das emissões totais de GEE produzidas por outros setores (Comissão Europeia, 2014a).

A utilização da biomassa e outros resíduos como combustíveis contribui simultaneamente para a segurança energética e para o crescimento económico, reduzindo a dependência de importações e criando emprego, em particular nas áreas rurais (Nizamuddin *et al.*, 2017).

Contudo, as rotas de produção atuais levaram a preocupações com os perfis éticos e de sustentabilidade dos biocombustíveis produzidos devido à potencial competição com a produção de

¹Vale ressaltar que esta premissa só pode ser verdadeira para os casos em que o cultivo da biomassa dá-se de maneira sustentável, conforme é discutido no ponto 1.2.1.

alimentos e outras alterações de uso do solo (transição de floresta tradicional para cultivo de culturas energéticas) (EEA, 2016b).

Assim, a biomassa deve ser utilizada de forma sustentável, garantindo a disponibilidade de alimentos e a proteção dos solos, da água e do ar, podendo assim desempenhar um papel importante na abordagem das preocupações com as mudanças climáticas e a segurança do aprovisionamento energético (Comissão Europeia, 2014a; Comissão Europeia, 2010).

1.2.1. Biocombustíveis, combustíveis derivados de biomassa e sustentabilidade

Os biocombustíveis são, segundo o artigo 4º do Decreto-Lei nº 62/2006, de 21 de março, combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos, produzidos a partir de biomassa e com características semelhantes aos combustíveis fósseis (Decreto-Lei 62/2006). A mais recente proposta da Comissão, intitulada RED II (*Renewable Energy Directive*), designa como biocombustíveis os combustíveis líquidos produzidos a partir da biomassa e utilizados nos transportes, enquanto os combustíveis gasosos e sólidos produzidos a partir da biomassa e destinados à produção de calor e eletricidade são designados por combustíveis derivados de biomassa (ISCC, 2017).

As metas europeias que promovem a utilização de energias renováveis, especificamente os biocombustíveis e combustíveis derivados de biomassa, estão ligadas a questões como, competição com as culturas alimentares, agricultura intensiva, erosão do solo, pressões sobre a floresta e emissões de GEE (EEA, 2016b). Por exemplo, a prática de culturas de curta rotação ou de culturas energéticas para a produção de biocombustíveis e combustíveis derivados de biomassa de 1ª geração, pode conduzir à desflorestação, gerando assim mais CO₂ do que o que se pouparia mantendo intacta a biomassa florestal (este fenómeno é conhecido como alteração indireta do uso do solo - ILUC) (Comissão Europeia, 2013). Assim sendo, os projetos de energias renováveis, particularmente de bioenergia, precisam ser adaptados aos contextos locais e regionais de forma a ter em conta e reduzir seus possíveis impactos sociais e ambientais negativos.

Portanto, em torno da problemática, em que condições a biomassa deve ser considerada renovável e sustentável na legislação da UE, surgiram algumas diretivas, como a Diretiva 2009/28/CE e a Diretiva (UE) 2015/1513, que fazem uma abordagem holística sobre os critérios de sustentabilidade dos biocombustíveis e bio-líquidos.

Atualmente, a RED II inclui pela primeira vez critérios de sustentabilidade e economia de GEE para combustíveis sólidos e gasosos utilizados para fins energéticos (ISCC, 2017). Esta diretiva foca-se principalmente em prescrever critérios que abranjam toda a gama de bioenergia, isto é, biocombustíveis e combustíveis derivados de biomassa (biocombustíveis para transportes, calor e eletricidade), aplicando-se a todas as instalações de biocombustíveis ou bio-líquidos, a instalações de combustíveis sólidos derivados de biomassa com capacidade de combustível igual ou superior a 20 MW e a instalações de biogás com uma capacidade de combustível igual ou superior a 0,5 MW (ISCC, 2017).

A maior preocupação da União Europeia relativamente à sustentabilidade da bioenergia, centra-se em garantir a preservação da floresta primária e outras áreas arborizadas, preservação de terrenos ricos em biodiversidade, preservação de terrenos com elevado teor de carbono, preservação de áreas protegidas, preservação de terrenos com o estatuto de zona húmida, a menos que se comprove que o cultivo e a colheita das matérias-primas em causa não implicam a drenagem de solo anteriormente não drenado. Este critério foi estabelecido pela Diretiva 2009/28/CE, mantido na Diretiva (UE) 2015/1513 e agora na RED II.

As novidades nos critérios de sustentabilidade da RED II passam pela promoção da eficiência de carbono, proporcionando a economia de GEE, através de reduções de emissões de GEE das instalações de bioenergia:

- Biocombustíveis e bio-líquidos - Redução de pelo menos 50% dos GEE para instalações que entraram em funcionamento antes de outubro de 2015, redução de 60% para as instalações que entraram em funcionamento após essa data e uma redução de pelo menos 70% para as instalações que começarem a operar após janeiro de 2021.
- Biogás e biometano para transporte - Redução de 70% para centrais igual ou superior a 0,5 MW.
- Combustíveis derivados de biomassa para calor ou eletricidade (centrais com capacidade igual ou superior a 20MW) - Redução de, pelo menos 80% para instalações que entrarem em funcionamento após 1 de janeiro de 2021, e 85% para as instalações de começaram a operar após 1 de janeiro de 2026.

A RED II ressalva ainda a importância de rever os valores por defeito das emissões dos biocombustíveis e biolíquidos e conceber uma nova metodologia de cálculo de GEE e valores por defeito para combustíveis derivados de biomassa (combustíveis sólidos e gasosos) (ISCC, 2017).

Contudo, apesar da Comissão Europeia ter proposto a RED II, não se sabe quando é que esta será publicada. Enquanto isso, sabe-se que, em termos gerais, os sistemas de bioenergia baseados em recursos residuais estão associados a impactos reduzidos em certas categorias, como o aquecimento global, o esgotamento de recursos fósseis e a acidificação da terra (Ruiz *et al*, 2018).

Segundo o Relatório de Biomassa da Comissão Europeia, os riscos de sustentabilidade relacionados à produção de biocombustíveis sólidos e gasosos provenientes de resíduos são atualmente baixos. A implementação de critérios de sustentabilidade pode influenciar o crescimento futuro dos combustíveis derivados de biomassa e pode desempenhar um papel importante na abordagem das preocupações com as alterações climáticas (Comissão Europeia, 2010).

1.2.2. Utilização de biomassa para produção de calor e eletricidade

Vários fatores afetam a escolha do processo de conversão, incluindo o tipo, quantidade e características da matéria-prima, requisitos de uso final, regulamentos ambientais, economia, localização e fatores específicos do projeto. No entanto, é a forma na qual a energia é necessária e a disponibilidade de matéria-prima que são os fatores mais determinantes para a definição do processo (Ferreira *et al.*, 2009).

As opções tecnológicas relativas à conversão da biomassa lenhocelulósica em calor e eletricidade podem ser classificadas em duas categorias principais: bioquímica e termoquímica, como se mostra na figura 1.3.

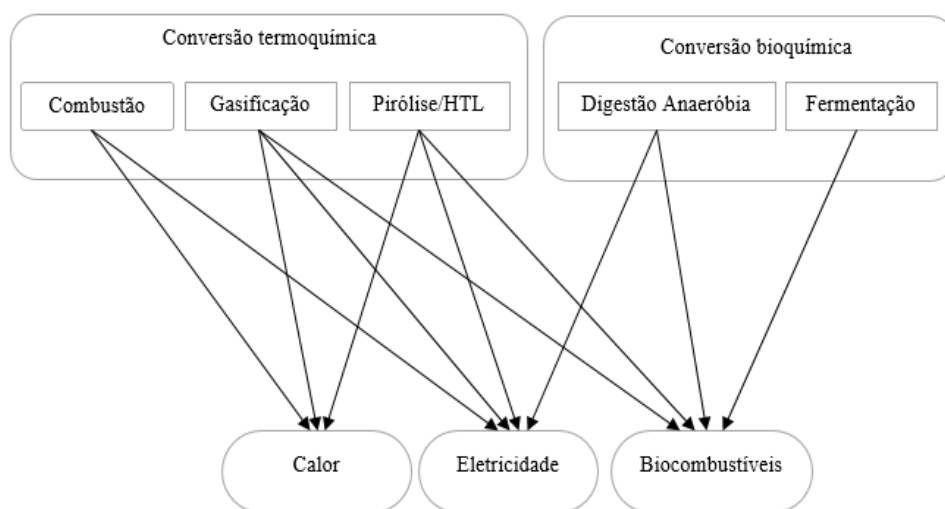


Figura 1.3: Processos de conversão de energia (*adaptado de Ferreira et al., 2009*).

A conversão bioquímica é indicada para matérias-primas de elevada humidade, como a fração orgânica dos RSU, biomassa verde, milho, sorgo e cana-de-açúcar. Para uma conversão eficaz, recorre-se ao uso de catalisadores biológicos e microrganismos, convertendo biomassa em biocombustíveis através de digestão anaeróbia obtendo biogás e por fermentação obtendo bioetanol (Chew *et al.*, 2011).

A conversão termoquímica é uma alternativa ao tratamento biológico, que oferece algumas vantagens como tempo de reação curto e alta eficiência de conversão (Kambo & Dutta, 2015). A decomposição termoquímica é adequada para matérias-primas de baixa humidade, tais como resíduos da indústria da madeira, no entanto, é possível utilizar matérias-primas com teor de humidade considerável, sendo nesse caso necessário proceder à sua secagem prévia. A conversão termoquímica baseia-se no fornecimento de calor à biomassa, na presença ou não de um agente oxidante (Ahmed *et al.*, 2018). O princípio subjacente do processamento térmico é reduzir o teor de oxigénio da matéria-prima para aumentar a densidade energética e criar ligações carbono-carbono de modo a aumentar o peso molecular do combustível final (Ferreira *et al.*, 2009). Dentro da conversão termoquímica existem

três principais opções de processo: combustão, gaseificação e pirólise. A diferenciação entre estes processos baseia-se no grau de oxidação da biomassa, na temperatura e noutros fatores como tempo de residência ou tamanho de partícula da biomassa (Ahmed *et al.*, 2018).

1.2.2.1. Combustão

A combustão de biomassa é a tecnologia de conversão termoquímica mais simples e amplamente utilizada para converter a energia química armazenada na biomassa em calor, energia mecânica ou eletricidade, usando vários dispositivos, como fornos, caldeiras, turbinas a gás e a vapor (Patel *et al.*, 2016). Ocorre na presença de um combustível e de um agente oxidante (normalmente o ar) que deve ser fornecido em excesso de forma a assegurar a oxidação completa da biomassa (Ahmed *et al.*, 2018). A combustão consiste numa série de reações químicas heterogêneas e homogêneas, ocorrendo em três etapas: secagem, desvolatilização (que engloba pirólise e gaseificação), e por último, oxidação do carvão (García *et al.*, 2012).

Neste conjunto de reações, ocorre a oxidação do carbono a dióxido de carbono e do hidrogénio a água. A combustão produz ainda alguns outros compostos como CO, C_xH_x, NO_x e cinzas. A combustão da biomassa depende basicamente das propriedades da matéria-prima, do tamanho das partículas, da temperatura e da atmosfera de combustão. As propriedades da biomassa alteram as emissões de NO_x, CO₂ e partículas, bem como a produção de cinzas, sendo fundamental conhecer a composição da biomassa para prever o seu comportamento em condições de combustão (Patel *et al.*, 2016).

O teor de humidade da biomassa, que pode ser bastante variável, limita o processo de combustão, pois quando esta é elevada impede a reação espontânea. O processo de combustão é apenas estável para materiais com teores de humidade inferiores a 50 % (Ferreira *et al.*, 2017).

Relativamente à conversão de biomassa a experiência portuguesa resume-se a duas centrais de combustão (Mortágua, 9 MW e Vila Velha de Rodão, 3,5 MW) e unidades de incineração de resíduos sólidos urbanos (RSU), como a LIPOR-II e a ValorSul (com 25 MW e 50 MW, respetivamente). Pelo que, a experiência com outras tecnologias de conversão é muito limitada, sendo a combustão uma exceção (Ferreira *et al.*, 2009).

1.2.2.2. Pirólise

A pirólise é um processo de decomposição termoquímica durante o qual a biomassa é aquecida a temperatura elevada (300 – 650 °C) na ausência de oxigénio. O processo resulta na formação de três produtos principais: um produto sólido rico em carbono (biocarvão), uma fase líquida (bio-óleo e em alguns casos uma fase aquosa), e produtos gasosos ou não condensáveis, como CO, CO₂, CH₄ e H₂ (Kambo & Dutta, 2015). O processo é subdividido em várias categorias, dependendo do tempo de reação, temperatura e taxa de aquecimento produzindo diferentes composições de produtos sólidos, líquidos e gasosos: pirólise lenta convencional, pirólise rápida e pirólise *flash* ou ultrarrápida. A pirólise lenta

permite obter o maior rendimento de biocarvão enquanto que com a pirólise rápida obtém-se o maior rendimento de bio-óleo, tendo o biocarvão como subproduto (Yu *et al.*, 2017). O produto líquido, nomeadamente o bio-óleo, que é uma mistura complexa de hidrocarbonetos oxigenados e água, tem o potencial de se tornar uma alternativa para combustíveis de transporte e uma fonte de matéria-prima química sintética mediante processos de melhoramento adequados (Chen *et al.*, 2014). Embora muitas pesquisas tenham como produto-alvo o biocarvão, a recuperação de subprodutos líquidos para a produção de ácidos orgânicos e biocombustíveis, e a recirculação de subprodutos gasosos podem melhorar a eficiência geral do processo de pirólise (Kambo & Dutta, 2015).

1.2.2.3. Gaseificação

A gaseificação é um processo de conversão termoquímica de matérias-primas carbonosas, num gás combustível, através do fornecimento controlado de um agente oxidante, alterando a estrutura química das partículas de combustível devido às altas temperaturas ($> 700\text{ }^{\circ}\text{C}$) do processo e às reações de oxidação-redução entre as diferentes espécies presentes no gaseificador (Ramos *et al.*, 2018). O produto primário de gaseificação é uma mistura de gases (CO , H_2 e CO_2), também referido como gás produto ou gás de síntese, que pode ser diretamente utilizado como combustível ou pode ser convertido noutros combustíveis ou produtos químicos para a indústria química (Peng *et al.*, 2012). No entanto, para além do produto gasoso, na gaseificação, produz-se biocarvão e algumas cinzas. Tecnicamente, num gaseificador ideal, nenhum biocarvão é produzido, porque todo o material orgânico é convertido em gases e cinzas, mas na realidade há sempre uma fração do carbono presente nas matérias-primas que é recuperada nos produtos sólidos. O biocarvão produzido na gaseificação contém grandes quantidades de metais alcalino e alcalinoterrosos (Ca, K, Si, Mg e entre outros), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) e outros compostos orgânicos tóxicos produzidos a temperaturas elevadas (Kambo & Dutta, 2015).

O alto teor de humidade de certas matérias-primas é um dos principais inconvenientes para a sua valorização por gaseificação pois a evaporação do excesso de água, constitui uma grande fonte de consumo da energia gerada no processo (Peng *et al.*, 2012). Nesse caso, um pré-tratamento da matéria-prima é necessário para melhorar suas propriedades combustíveis (Wilk & Magdziarz, 2015).

1.3. Pré-tratamentos termoquímicos como operações de melhoramento das qualidades dos combustíveis de biomassa e resíduos

Os processos termoquímicos são explorados como pré-tratamento da biomassa para aumentar o seu conteúdo energético por unidade de massa, a sua hidrofobicidade e melhorar as suas características químicas e físicas. Os pré-tratamentos termoquímicos, principalmente a torrefação e carbonização, atraíram um grande interesse nos últimos anos tanto da indústria académica como da bioenergia, devido às suas potenciais aplicações na produção de combustíveis sólidos de elevada qualidade para produção

de gás de síntese por gaseificação, para produção de calor e eletricidade em centrais termoelétricas ou para aquecimento de edifícios (Chen *et al.*, 2015).

1.3.1. Torrefação e Carbonização

Na torrefação e carbonização, a biomassa é degradada termicamente num ambiente inerte (sem oxigénio), levando à evaporação da água, libertação da matéria volátil e rutura parcial da estrutura lenhocelulósica presente na biomassa, contribuindo para a obtenção de um produto mais hidrofóbico, mais homogéneo e com menor teor de oxigénio quando comparado com a biomassa original. O tratamento térmico destrói a estrutura fibrosa da biomassa reduzindo a sua tenacidade e origina produtos com maior densidade energética e poder calorífico do que a biomassa original (van der Stelt *et al.*, 2011). Os produtos obtidos na torrefação e carbonização são denominados biomassa torrefeita e biocarvão, respetivamente (Du *et al.*, 2014). São processos semelhantes, sendo a temperatura do processo a principal distinção entre estes (Lu *et al.*, 2012; Correia *et al.*, 2017).

A carbonização é efetuada a temperaturas na gama dos 300-500 °C, o que provoca a degradação extensa das macromoléculas de biomassa, assegurando a desvolatilização dos componentes voláteis e a desoxigenação efetiva do resíduo carbonoso (Bilgic *et al.*, 2016). Devido às condições aplicadas, as hemiceluloses, a celulose e a lenhina são decompostas permitindo a libertação de compostos voláteis condensáveis como a água e o ácido acético (devido à degradação das hemiceluloses) e gases permanentes como o CO e CO₂ (devido à oxidação da celulose e lenhina). A remoção destes compostos leva a uma grande perda de massa originando um menor rendimento mássico e energético (van der Stelt *et al.*, 2011).

Já a torrefação, ocorre a temperaturas mais suaves, na faixa dos 200-300 °C, permitindo a decomposição da maior parte da fração de hemicelulose enquanto a celulose e a lenhina são afetadas em menor grau. A torrefação remove a humidade e os compostos orgânicos voláteis de baixo peso molecular, despolimeriza as longas cadeias polissacarídeas, produzindo um produto sólido hidrofóbico com elevada densidade energética e maior moabilidade (Qi *et al.*, 2018). A libertação dos compostos voláteis devida à decomposição das hemiceluloses, traduz-se numa diminuição da massa, mas num grau menos impactante que na carbonização, uma vez que a celulose e a lenhina são apenas ligeiramente decompostas. A taxa de decomposição depende do tipo de biomassa. A sua estrutura química é alterada, sendo que o conteúdo energético inicial da biomassa é preservado, principalmente no produto sólido, o que leva ao aumento da densidade de energia por unidade de massa, assegurando uma melhoria económica a nível do transporte (Chen *et al.*, 2015). Um balanço típico de massa e energia para torrefação de biomassa lenhosa é a retenção de 70% da massa no produto sólido, e a recuperação de 90% do conteúdo energético inicial, neste produto. Os outros 30% da massa são convertidos em gás de torrefação, que contém apenas 10% da energia da biomassa (Nunes *et al.*, 2014b).

O rendimento mássico e energético do produto sólido é afetado pela composição da biomassa original e pela temperatura, tempo de residência do processo. Segundo van der Stelt e colaboradores, a

torrefação de madeira a uma temperatura de 300°C e tempo de residência de 10 minutos produz uma biomassa torrefeita com 21 MJ/kg enquanto a torrefação da mesma biomassa a 250°C durante 30 minutos origina um produto sólido com 19,4 MJ/kg (van der Stelt *et al.*, 2011).

Quanto à composição imediata da biomassa, a torrefação proporciona um aumento no teor de carbono fixo e um decréscimo no teor de matéria volátil, devido à desintegração de grupos funcionais como ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas, sendo estas alterações intensificadas com o aumento da temperatura do processo. Em relação à composição elementar, verifica-se o aumento do teor de carbono e a diminuição dos teores de oxigénio e de hidrogénio, promovendo razões atômicas de O/C e H/C mais baixas (Prins *et al.*, 2006). A torrefação provoca a quebra de ligações fracas, principalmente de grupos hidroxilo (-OH), tornando a biomassa mais hidrofóbica. As ligações C-C são mais energéticas que ligações C-O, C-H e O-H. Desta forma, a diminuição de O/C e H/C indica uma predominância de ligações C-C, levando a um material com maior poder calorífico.

O diagrama van Krevelen (Figura 1.4) fornece informações sobre as diferenças na composição elementar (razões H/C e O/C) de madeira de faia fresca e do correspondente produto torrefeito, obtido a temperaturas entre 220-280 °C, comparando-os com diferentes combustíveis (van der Stelt *et al.*, 2011).

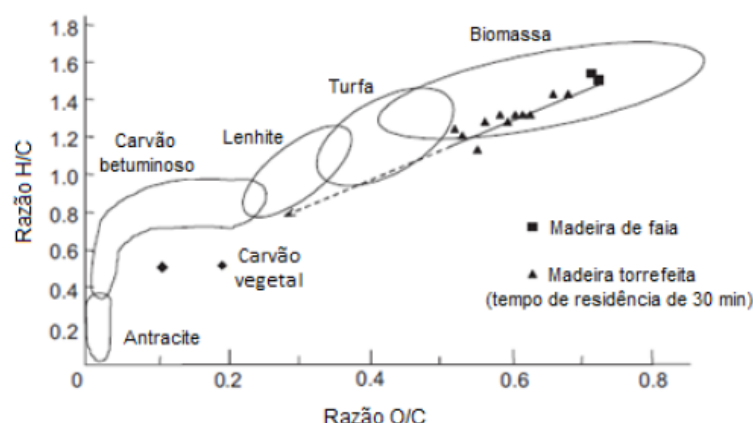


Figura 1.4: Diagrama de van Krevelen (*adaptado de van der Stelt et al., 2011*).

Liang e colaboradores estudaram os efeitos da torrefação sobre a composição química e características de moagem de biomassa lenhosa de abeto (uma conífera), incluindo caule, casca e toco. Os ensaios foram realizados em um reator tubular, a uma taxa de aquecimento de 15 °C/min a 225, 275 e 300 °C, com tempos de residência entre 30 e 60 minutos. Os autores verificaram que as características de moagem do caule e do toco foram significativamente melhoradas, sendo que para o produto torrefeito obtido a 225 °C, a energia consumida na moagem foi cerca de metade da energia necessária para moer as matérias-primas em bruto. O teor de hemiceluloses em todas as amostras diminuiu significativamente com o aumento da temperatura e tempo de residência, sendo que nos produtos obtidos a 300 °C

verificaram-se apenas teores vestigiais deste polímero. Na torrefação da casca, ocorreu um aumento considerável no teor de finos ($d < 0,063$ mm), evidenciando também uma maior facilidade em obter partículas de pequena dimensão (Liang *et al.*, 2017)

O efeito da torrefação em quatro tipos de biomassa (bambu, salgueiro, casca de coco e madeira de figueira) foi estudado, a temperaturas entre 230-290 °C com um tempo de residência de 1 hora por Chen e Kuo. Através da análise termogravimétrica, os autores verificaram que a torrefação leve, abaixo dos 240 °C, seria mais vantajosa para a densificação energética da biomassa, devido a uma maior perda de massa que ocorreu na torrefação severa, acima dos 270 °C, e que envolveu um efeito notável de decomposição da celulose e da lenhina, com uma consequente diminuição do rendimento de carbono (Chen & Kuo, 2011).

Os efeitos da torrefação nas propriedades físico-químicas de biomassa proveniente de palma (palmeira-de-dendê), como cachos de frutas vazias, fibras de mesocarpo e cascas, foram investigados por Sabil e colaboradores. A reação de decomposição ocorreu a uma temperatura entre 200-300 °C e tempo de residência foi de 2 horas. O estudo revelou que a fração de massa de carbono e o poder calorífico aumentaram com o aumento da temperatura de torrefação enquanto a relação O/C, e H/C diminuiu para todos os produtos obtidos. As cascas, caracterizadas por terem maior conteúdo de lenhina na sua composição, apresentaram a maior fração de massa de carbono, cerca de 55,6 %, já as fibras de mesocarpo apresentaram o poder calorífico mais alto, com cerca de 23,73 MJ/kg, quando torrefeitas a 300 °C. Além disso, os autores observaram que o impacto da torrefação na estrutura interna de cachos de frutas vazias e de fibras de mesocarpo é mais significativo do que na estrutura interna da casca. Essas diferenças de propriedades e características da biomassa de palma torrefeita dependem principalmente das condições de torrefação e do tipo de resíduos de biomassa (Sabil *et al.*, 2013).

Gil e colaboradores estudaram a torrefação de três tipos de aparas de madeira (pinho, choupo e castanheiro) a temperaturas entre 240-300 °C e a um tempo de residência de 22 minutos, de forma a avaliar as propriedades de moagem e de combustão das misturas de biomassa torrefeita e carvão. A torrefação efetivamente melhorou as características de moagem, e a temperatura e tempo de residência do processo influenciaram significativamente as características dos produtos obtidos. A amostra mais fácil de moer foi a biomassa de castanheiro torrefeita a 280 °C durante 22 min, sendo por isso esse o produto utilizado em testes de co-combustão com carvão. Os autores concluíram que a adição de biomassa torrefeita reduziu as emissões de NO e SO₂ durante a co-combustão (Gil *et al.*, 2015).

No entanto quando se pretendem processar matérias-primas húmidas (resíduos agrícolas, resíduos sólidos urbanos, lodo de esgoto), os pré-tratamentos de torrefação e carbonização podem não ser os mais vantajosos, sobretudo em termos de eficiência económica (Lu *et al.*, 2012).

1.3.2. Carbonização Hidrotérmica

A carbonização hidrotérmica (HTC) é um processo termoquímico adequado para a conversão de matérias-primas com elevada humidade em combustíveis de elevado poder calorífico, sem recorrer à pré-secagem do material (Baskyr *et al.*, 2014). O processo de HTC pode ser aplicado a matéria-prima extremamente húmida, como lamas de esgoto ou lamas da indústria do papel e celulose, bem como a resíduos de processamento florestal e resíduos agrícolas (Yan *et al.*, 2017).

Durante a HTC, a biomassa sofre um rearranjo estrutural originando produtos sólidos, líquidos e gasosos. A estrutura física e a composição química da biomassa são alteradas devido à ocorrência de reações como hidrólise, desidratação, descarboxilação, condensação, polimerização e aromatização (Fang *et al.*, 2018). As reações que ocorrem durante a HTC não são sequenciais, mas sim paralelas, sendo as reações hidrolíticas as que iniciam o processo pois têm uma menor energia de ativação do que a maioria das reações de decomposição termoquímica. Portanto, a presença de água a alta temperatura e pressão favorece a decomposição da biomassa a temperaturas inferiores às necessárias para a sua decomposição termoquímica a seco (Libra *et al.*, 2011).

As condições típicas para a realização de HTC são temperaturas entre 180 °C e 350 °C sob pressão elevada (0,8–4,0 MPa), com tempos de residência entre uma a várias horas (tipicamente até 72 horas), sob uma atmosfera inerte para evitar um excesso de reações oxidativas (Yan *et al.*, 2017). Nestas condições de pressão e temperatura a água, mantém-se no estado líquido, em condições subcríticas (Figura 1.5).

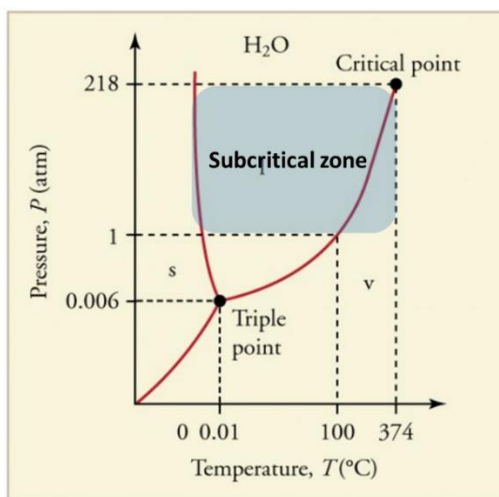


Figura 1.5: Diagrama de fases para água (adaptado de Lumen Learning, 2018).

O processo de HTC tem como principal produto o hidrocarvão, mas origina também alguns produtos gasosos e uma fase aquosa na qual se dissolvem os produtos inorgânicos e orgânicos polares resultantes da decomposição da biomassa. O hidrocarvão apresenta características diferentes da matéria-prima tanto

em termos de homogeneidade como de concentração de carbono e densidade energética (Nizamuddin *et al.*, 2017). Durante o processo de HTC os materiais são também biologicamente esterilizados devido às temperaturas utilizadas e tempos de residência envolvidos (Wilk & Magdziarz, 2017).

Como foi referido, o hidrocarvão apresenta uma proporção maior de carbono e menor de oxigénio do que os materiais originais (Sun *et al.*, 2014), como resultado de processos de desidratação e descarboxilação, que removem hidrogénio e oxigénio do produto na forma de H₂O e CO₂ (Funke & Ziegler, 2010). A formação de novas ligações carbono-carbono sem uma fonte disponível de átomos de hidrogénio adicionais traduz-se num aumento do grau de insaturação do hidrocarvão relativamente à biomassa bruta, nomeadamente através da formação de diversas estruturas aromáticas (Libra *et al.*, 2011). Os elementos inorgânicos são libertados durante a degradação da biomassa e dissolvidos na água que se mantém líquida durante a HTC e, portanto, muitos hidrocarvões podem ter um teor de cinzas menor do que a da biomassa bruta ou torrefeita/carbonizada a seco (Fang *et al.*, 2018). Os teores de enxofre e azoto também são menores no hidrocarvão, porque os óxidos de azoto e enxofre formados durante a HTC são dissolvidos no líquido de processamento, formando os ácidos e sais correspondentes.

A fase aquosa resultante da HTC pode ser facilmente separada do hidrocarvão por filtração, evitando o consumo de energia associado aos processos de secagem (Wilk & Magdziarz, 2017). Esta fase contém sais inorgânicos, açúcares e ácidos orgânicos que podem ser potencialmente usados para produzir bioquímicos e biomateriais, suportando o potencial de valorização deste efluente (Zhang *et al.*, 2015; Wilk & Magdziarz, 2017).

Além dos benefícios indubitáveis de converter os combustíveis de biomassa em combustíveis com propriedades semelhantes ao carvão, o HTC apresenta imensas vantagens, como elevada eficiência de conversão, diminuição do consumo de energia devido à eliminação da etapa de secagem da matéria-prima e uso de temperaturas de reação mais baixas. Contudo, a elevada capacidade de remoção de cinzas da biomassa é das principais vantagens e é a característica distintiva deste processo de pré-tratamento (Zhang *et al.*, 2015).

A conversão de fibras de coco e folhas de eucalipto em hidrocarvões foi estudada por Liu e colaboradores (2013), usando temperaturas que variaram entre 150-375 °C, um tempo de reação de 30 minutos e uma razão de biomassa/água desionizada de 10 g/100 mL. Os autores verificaram que os hidrocarvões obtidos apresentaram características apropriadas à combustão direta ou co-combustão com carvão. A análise química mostrou melhorias nas qualidades de combustível do produto obtido em comparação com a biomassa bruta, como a diminuição da razão matéria volátil/ carbono fixo, o aumento do teor de carbono e a diminuição do teor de cinzas (Liu *et al.*, 2013).

Yan e colaboradores estudaram as propriedades físico-químicas, estabilidade térmica e microestruturas de produtos sólidos obtidos por torrefação seca e por HTC de bambu (*Phyllostachys pubescens*). Ambos os processos utilizaram temperaturas entre 220 °C, 260 °C e 300 °C, tempo de residência de 1 hora e a mesma quantidade de biomassa, 100 g. No processo de HTC, os autores adicionaram 1 L de água purificada à biomassa, ou seja, utilizaram uma razão biomassa/água

desionizada de 10 g/100 mL. Os resultados mostraram que o aumento da temperatura reduziu o rendimento mássico e o rendimento energético, no entanto, melhorou significativamente o poder calorífico dos produtos sólidos. O processo de HTC apresentou melhores resultados quando comparado com a torrefação seca. A 260 °C os autores obtiveram o hidrocarvão com melhores características: um poder calorífico de 28,29 MJ/kg, um rendimento energético de 59,77 % e um teor de carbono fixo de 63,08 %. O hidrocarvão de bambu mostrou-se também mais hidrofóbico do que as amostras de bambu torrefeito a seco à mesma temperatura (Yan *et al.*, 2017).

A HTC de cachos vazios dos frutos de palmeira, foi estudada por Zaini e colaboradores, a temperaturas de 180 °C e 220 °C, com um tempo de residência de 30 minutos e uma razão biomassa/água de 1:10. Os hidrocarvões foram peletizados diretamente ou após lavagem com água destilada numa razão 1:10. Todos os *pellets* produzidos a partir do hidrocarvão mostraram ter maior densidade de massa e energia do que *pellets* de biomassa não tratados. Os *pellets* feitos a partir dos hidrocarvões lavados, especialmente os obtidos da HTC a 180°C, apresentaram maior resistência mecânica, maior durabilidade e maior hidrofobicidade, face aos *pellets* de hidrocarvão não lavados e aos *pellets* de biomassa. Estas características devem-se à redução das hemiceluloses e ao aumento da celulose e lenhina, assim como à redução dos extrativos com o tratamento hidrotérmico e com a lavagem do hidrocarvão (Zaini *et al.*, 2017).

Wiedner e colaboradores estudaram a produção de hidrocarvão a partir de palha de trigo, madeira de choupo e resíduos de oliveira, focando o estudo na modificação química destas biomassas durante a HTC. As reações demoraram 8 horas, a temperaturas de 180 °C, 210 °C e 230 °C e pressões de 10 MPa, 20 MPa e 30 MPa, respetivamente. Cerca de 300 g de cada biomassa foram colocados no reator, juntamente com 1 L de água e ácido cítrico, que atuou como catalisador. Os resultados revelaram que todos os hidrocarvões apresentaram um pH ácido abaixo de 5. O rendimento do processo diminuiu com o aumento da temperatura atingindo valores de cerca de 50 % para todas as matérias-primas, à temperatura de 230 °C. As razões O/C e H/C diminuíram linearmente com o aumento da temperatura para todas as matérias-primas enquanto o teor de estruturas aromáticas aumentou com o incremento deste parâmetro. Os teores de cinzas tiveram diminuições significativas, sobretudo os resíduos de oliveira que apresentaram uma diminuição de 16,4 % na matéria-prima bruta para 2,1 % no hidrocarvão obtido a 210 °C. Os autores concluem que a temperatura exerce uma maior influência na composição química do hidrocarvão do que as características da própria matéria-prima (Wiedner *et al.*, 2013).

Devido às condições do processo e às alterações físico-químicas que ocorrem durante o HTC, os hidrocarvões possuem características distintas de biocarvões e de biomassa torrefeita a seco, portanto, cada biocombustível terá aplicações específicas segundo as suas características e cada processo deverá ser selecionado para matérias-primas específicas (Fang *et al.*, 2018).

1.4. Valorização energética de resíduos lipídicos

Em Portugal os resíduos lipídicos mais produzidos são os óleos alimentares usados (OAU) que, de acordo com o Decreto-Lei n.º 267/2009, são produzidos pelos seguintes setores:

- Setor doméstico: o setor relativo às habitações;
- Setor HORECA: o setor de atividade relativo aos empreendimentos turísticos, ao alojamento local, aos estabelecimentos de restauração e bebidas;
- Setor industrial: o setor de atividade relativo à indústria transformadora, designadamente às indústrias alimentares (CAE-Ver.2 da Classificação Portuguesa das Atividades Económicas-Revisão 2).

Os OAU classificam-se com o código LER 20 01 25 da Lista Europeia de Resíduos, o qual abrange os “óleos e gorduras alimentares”. No entanto, o Decreto-Lei n.º 267/2009, exclui do respetivo âmbito de aplicação resíduos gerados nas seguintes atividades económicas associadas às classificações CAE (APA, 2015):

- 101 Abate de animais, preparação e conservação de carne e de produtos à base de carne;
- 102 Preparação e conservação de peixes, crustáceos e moluscos;
- 10411 Produção de óleos e gorduras animais brutos;
- 10412 Produção de azeite;
- 10420 Fabricação de margarinas e de gorduras alimentares similares.

Em Portugal continental, com base nos dados de 2015 da APA, estimou-se que a produção de óleos alimentares novos foi de 76778,3 ton o que implicou a produção de 22781,3 ton de OAU, correspondendo a 30 % dos óleos alimentares que são recuperados em fim de vida (Figura 1.6).

No entanto, cerca de 15 mil ton de OAU são colocadas nos esgotos pelos cidadãos nas habitações particulares e 19 mil ton são também eliminadas dessa forma pelo sector HORECA. Se estas frações fossem contabilizadas e recolhidas seletivamente a produção de OAU deveria ser cerca de 58 mil ton descontando as diferentes taxas de perda (APA, 2015).

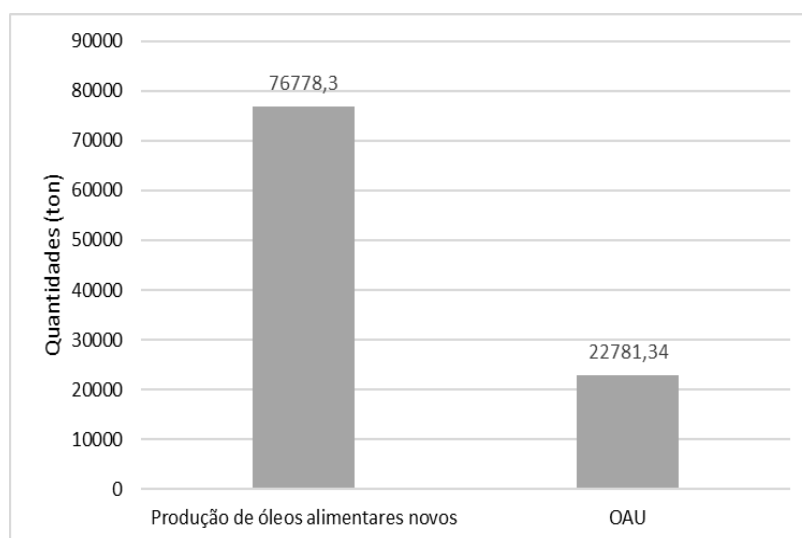


Figura 1.6: Produção de óleos alimentares novos e OAU em 2015 (*adaptado de APA, 2015*).

Os operadores envolvidos no ciclo de vida dos óleos alimentares são corresponsáveis pela gestão dos OAU. Essa gestão é normalmente assegurada pelo Sistema de Gestão de Resíduos Urbanos (SGRU) e regulamentada pelo Decreto-Lei nº 267/2009, de 29 de setembro, que dá especial enfoque à recolha de OAU do sector doméstico. Os municípios são responsáveis pela recolha dos OAU, no caso de se tratarem de resíduos urbanos cuja produção diária não exceda 1100 L por produtor. Nos casos em que a produção exceda 1100 L (exemplo do HORECA), o produtor é responsável pela sua gestão, podendo transferir essa responsabilidade para uma entidade licenciada. Nesse caso, os municípios podem receber OAU provenientes desses produtores mediante a celebração de acordos voluntários para o efeito, entre o produtor ou a entidade à qual este tenha transmitido a responsabilidade pela gestão do OAU e o município (Decreto-Lei nº 267/2009).

A eliminação destes resíduos, através dos coletores urbanos, dificulta e onera os sistemas de gestão de águas residuais, com repercussões negativas ao nível das tarifas do saneamento, e comporta um risco associado de contaminação dos solos e das águas subterrâneas e superficiais (APA, 2015). Por outro lado, a deposição de OAU em aterro também não constitui alternativa à luz da Diretiva nº 1999/31/CE, do Conselho, de 26 de abril, relativa à deposição de resíduos em aterros. Assim sendo a opção pela reciclagem parece clara, sendo que a reciclagem de OAU, concretamente para produção de biocombustível, constitui uma importante mais-valia no atual contexto das políticas energéticas nacional e comunitária (Decreto-Lei nº 267/2009).

Hoje em dia, a maior utilização de OAU no ramo da bioenergia é para a produção de biodiesel por transesterificação, uma reação química que envolve uma série de reações reversíveis consecutivas entre triglicerídeos e álcoois de cadeia curta, na presença de um catalisador, produzindo ésteres alquílicos de ácidos gordos (ou biodiesel) e glicerol. O metanol é o álcool mais utilizado industrialmente devido ao seu baixo custo relativamente aos outros álcoois (Morais *et al.*, 2010).

Segundo a Associação Nacional de Conservação da Natureza (Quercus), cerca de 1000 litros de OAU permitem produzir entre 920 e 980 L de biodiesel, cujos índices de emissão de dióxido de carbono podem chegar a menos de 80 % dos do gásóleo (Quercus, 2018).

A seleção da matéria-prima ideal para a produção de biodiesel baseia-se maioritariamente em questões económicas e na garantia da qualidade do produto final. Assim, a utilização de matérias-primas derivadas de resíduos como óleo alimentar usado é economicamente rentável, possuindo grande valor ecológico, mas pode apresentar algumas restrições quanto à sua qualidade intrínseca.

De acordo com a norma Europeia EN 14214:2012 a matéria-prima para a produção de biodiesel não deve ter um índice de acidez superior a 3 % (m/m) o que equivale a 0,5 mg KOH/g de óleo, e segundo Morais e colaboradores, o conteúdo de água deve ser inferior a 0,06 % (m/m). Essas propriedades constituem as maiores limitações no processo de transesterificação. Só os óleos e gorduras com estas características permitem obter biodiesel com alto rendimento, boa estabilidade de oxidação, propriedades de fluxo frio favoráveis, bem como baixo teor de ácidos gordos livres (Morais *et al.*, 2010).

Os OAU podem apresentar elevados teores de água e ácidos livres bem como concentrações elevadas de ácidos gordos saturados o que conduz à formação de biodiesel com grande teor de compostos oxigenados, elevada insaturação, acidez e viscosidade, características altamente indesejáveis porque degradam as propriedades físico-químicas do combustível, podendo causar a corrosão dos componentes do motor, provocar entupimentos de bombas e injetores de combustível e diminuir a sua estabilidade oxidativa (Sani *et al.*, 2017).

Acima dos limites de acidez e água estipulados ocorrem reações competitivas secundárias como a hidrólise de ácidos gordos livres e a saponificação com bases orgânicas reduzindo o rendimento e produzindo combustível de baixa qualidade (Morais *et al.*, 2010). Nestas condições, a matéria-prima deve ser submetida a pré-tratamentos para extração dos ácidos gordos livres antes da reação de transesterificação, o que conduz a perdas significativas do rendimento. Por outro lado, é também possível proceder à transesterificação via catálise ácida, que apesar de conduzir a elevados rendimentos, necessita de temperaturas elevadas ($T > 100\text{ }^{\circ}\text{C}$), de maiores quantidades de álcoois e de maiores tempos de reação (podendo demorar dias). Ambos os processos acrescem custos ao produto final, e requerem a avaliação da sua viabilidade económica e da qualidade do biodiesel produzido (Marchetti *et al.*, 2007).

Os OAU são também utilizados em processos termoquímicos como a pirólise e a gaseificação, gerando, respetivamente, bio-óleo e gás de síntese. Basicamente, em pirólise os OAU são decompostos em moléculas mais simples através da degradação química resultante da exposição a temperaturas superiores a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, às quais as ligações C-C se tornam instáveis (Chen *et al.*, 2014). A pirólise ocorre em atmosferas inertes ou pobres em oxigénio de forma a evitar a oxidação excessiva da componente carbonácea, obtendo-se assim uma fase orgânica líquida (bio-óleo), e alguns produtos secundários, biocarvões, produtos gasosos e eventualmente uma fase aquosa (Kambo & Dutta, 2017).

Sani e colaboradores estudaram a produção de bio-óleo por pirólise de OAU resultante da fritura de peixe. Os autores testaram o processo a temperaturas entre os 300 e $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, tendo obtido um rendimento

de cerca de 12,47 %, a 400 °C, enquanto a 300 °C, não observaram conversão. Efetuando o processo, à mesma temperatura, mas na presença de um catalisador (NiO/SiO₂), e de uma atmosfera rica em hidrogénio, os mesmos autores obtiveram um rendimento de 41,98 % para a conversão deste OAU em bio-óleo (Sani *et al.*, 2017).

Kim e colaboradores utilizaram óleo de soja novo e óleo de soja usado em gaseificação com ar, num reator de leito fluidizado de bancada equipado com um sistema de remoção de biocarvão. O objetivo deste estudo foi determinar qual a melhor razão entre agente oxidante e óleos, e ainda a comparação da composição dos gases obtidos do óleo novo e do óleo usado, como medida de avaliar o efeito da oxidação a baixa temperatura durante o cozimento do óleo de soja. As temperaturas foram mantidas entre 790 e 810 °C e a razão ar/óleo foi na faixa de 0,27-0,38. Para ambos os óleos, as quantidades de gases combustíveis (H₂, CO e CH₄) diminuíram à medida que a razão ar/óleo aumentou devido ao aumento das quantidades de CO₂ e N₂ indicando que estes óleos são facilmente oxidáveis. O aquecimento do óleo de soja durante a sua utilização provoca alguma degradação dos triglicéridos, aumentando os teores de ácidos oleico (C₁₈H₃₄O₂) e esteárico (C₁₈H₃₆O₂) o que facilita a sua posterior degradação oxidativa, permitindo a obtenção de concentrações superiores de hidrogénio (15 % v/v) e monóxido de carbono (20 % v/v). Em todos os casos, o poder calorífico inferior (PCI) do gás obtido foi adequado para o funcionamento de um motor a gás. O uso de um filtro de carbono ativado pode remover o alcatrão e tornar este processo adequado para uso em motores de geração de energia a partir de gás de síntese (Kim *et al.*, 2015).

Vários tipos de resíduos têm sido incorporados combinados com biomassa, com vista à sua valorização conjunta (Miranda *et al.*, 2011; Kim *et al.*, 2015; Lu *et al.*, 2017). Frequentemente estes resíduos têm uma qualidade inferior à biomassa lenhocelulósica devido à sua origem e composição heterogénea, pelo que a sua incorporação é encarada como uma forma de atenuar as suas características menos positivas e permitir a sua valorização energética (Ramos *et al.*, 2018).

1.5. Conversão termoquímica de misturas de resíduos lenhocelulósicos e lipídicos

Os biocombustíveis e consequentemente o calor e a eletricidade podem ser produzidos a partir de uma única matéria-prima, ou de uma mistura delas, assegurando sempre a qualidade do produto obtido. Diferentes tipos de resíduos têm sido adicionados a biomassa e submetidos a processo de conversão termoquímica.

A decomposição termoquímica de lamas do tratamento de águas residuais foi melhorada pela adição de resíduos florestais (Peng *et al.*, 2012).

Misturas de biomassas de pinho e resíduos de pneu permitiram obter um bio-óleo de qualidade aprimorada, com menos quantidade de aldeídos e compostos fenólicos, do que o bio-óleo obtido na pirólise da biomassa pura. Esta observação é explicada pelo maior teor de carbono e menor teor de oxigénio e matéria volátil presentes na mistura devido ao contributo do material polimérico (Ramos *et al.*, 2018).

Wang e colaboradores estudaram a co-pirólise rápida de OAU e de resíduos de chá, a temperaturas entre os 450-700 °C e utilizando zeólito (HZSM-5) como catalisador. Os resultados experimentais indicaram que a temperatura e a relação H/C desempenharam um papel fundamental na qualidade e nos rendimentos de bio-óleo. Com o incremento destes parâmetros o rendimento de bio-óleo aumentou significativamente, sendo o maior rendimento (37,12 %) obtido à temperatura de 550°C. Os autores realçam que os compostos oxigenados gerados a partir dos produtos de pirólise rápida do chá antecipam a quebra das cadeias carbonadas e a oxidação da matéria orgânica das cadeias de hidrocarbonetos do OAU (Wang *et al.*, 2017).

Chen e colaboradores estudaram a pirólise de carolo de milho (CC) e de OAU, em reator de leito fixo. Foram investigados os efeitos da temperatura na gama de 500 a 600 °C, e da fração mássica de biomassa lenhocelulósica e OAU, tendo-se observado que a co-pirólise de CC/OAU produz mais bio-óleo e menos biocarvão do que a pirólise individual da biomassa de carolo. A temperatura de 550 °C e a relação CC/OAU de 1:1 mostrou ser a condição ótima, permitindo obter altos rendimentos (68,6 % em peso) de bio-óleo com boas propriedades caloríficas (32,78 MJ/kg). O biocarvão apresentou um poder calorífico de 24,96 MJ/kg, sendo assim uma opção atraente como fonte renovável, e o gás com PCI de 16,06 MJ/Nm³ pode ser utilizado como uma fonte de calor para o processo (Chen *et al.*, 2014).

Lu e colaboradores estudaram a influência da incorporação de OAU em *pellets* de resíduos florestais na composição e poder calorífico dos *pellets* e no seu comportamento em condições de combustão. As percentagens de incorporação estudadas foram de 5, 10 e 20 %, e os melhores resultados foram obtidos para a maior percentagem de incorporação (20 %). Os *pellets* obtidos nestas condições apresentaram um teor de cinzas de cerca de 3,59 %, um teor de humidade de 8,57 % e um poder calorífico de 23,33 MJ/kg. Estes valores são aceitáveis segundo a norma BS EN ISO 17225-1:2014, referente à qualidade de biocombustíveis sólidos. Quanto aos ensaios de combustão, os autores observaram uma alta eficiência de combustão e baixas emissões de azoto, enxofre e cloro (inferiores aos padrões estabelecidos pela norma BS EN ISO 17225-1:2014), concluindo que estes combustíveis sólidos produzidos a partir de resíduos de madeira misturados com OAU são adequados para a geração de energia através da combustão (Lu *et al.*, 2017).

Estas aplicações de OAU sem qualidade adequada à produção de biodiesel constituem alternativas para a sua valorização energética e permitem reduzir a sua deposição em aterro, gerando valor económico e ambiental.

1.6. Objetivos da dissertação

O objetivo principal desta dissertação foi o de estudar a produção de carvões e hidrocarvões a partir de misturas de biomassa lenhocelulósica residual com o resíduo lipídico resultante da filtração de óleos e gorduras.

A biomassa lenhocelulósica residual já era utilizada na produção de *pellets* com uma pegada de carbono reduzida uma vez que usam biomassa florestal residual e não matéria-prima dedicada. No entanto, esta biomassa que contém resíduos florestais bem como resíduos de materiais à base de madeira, em fim de vida, apresenta um teor de cinzas considerável (4 a 5 %) com potencial para exibir um efeito negativo no seu desempenho em fornos e caldeiras, pois pode ocorrer um aumento de perdas de calor e pode ocorrer a formação de escórias e incrustações.

O resíduo lipídico é uma pasta de composição variável, contém óleo emulsificado com alguma água e restos de alimentos. Este material heterogêneo não é adequado à produção de biodiesel nem à produção de sabões pelo que acaba frequentemente por ser colocado em aterro. Esta solução apresenta diversas desvantagens, entre as quais o custo associado e a baixa biodegradabilidade dos lípidos, representando impacto ambiental negativo. A sua incorporação numa mistura de biomassas residuais destinadas a um processo de torrefação e carbonização seria uma hipótese de valorização energética podendo contribuir na melhoria da qualidade final dos produtos de torrefação e carbonização. Os resíduos lipídicos têm o potencial de aumentar o poder calorífico dos carvões obtidos uma vez que apresentam maiores teores de carbono e menores teores de oxigénio do que a biomassa lenhocelulósica residual.

Assim, a conversão de misturas de biomassa florestal residual e resíduos da filtração de óleos através de carbonização tradicional e carbonização hidrotérmica. Na carbonização tradicional foram estudadas diferentes condições de temperatura, tempo de residência e proporção entre biomassa lenhocelulósica e resíduo lipídico. No caso da carbonização hidrotérmica, além dos parâmetros já referidos, foram também estudadas variações de volume de água dentro do reator e razão biomassa: água.

Outros resíduos lenhocelulósicos, cuja produção em Portugal é bastante significativa, como casca de pinheiro ou folhas de eucalipto, foram também testados em condições de carbonização hidrotérmica.

Os produtos obtidos foram caracterizados quanto à sua composição e poder calorífico de forma a poder avaliar a eficiência dos processos estudados.

A análise comparativa dos resultados obtidos visa determinar as condições de conversão que permitem obter um biocombustível sólido com as melhores propriedades do ponto de vista energético e material.

Capítulo 2 - Materiais e métodos

2.1. Torrefação e carbonização de baixa temperatura

2.1.1. Matérias-primas

Para os ensaios de carbonização tradicional foram utilizadas duas matérias-primas residuais: biomassa lenhocelulósica em fim de vida (biomassa CMC) e resíduo resultante da filtração de OAU, (resíduo lipídico).

A biomassa lenhocelulósica em estudo foi cedida pela empresa Casal & Carreira - Biomassa Lda. e consiste numa mistura de vários resíduos florestais com origem em operações de limpeza, como se pode observar na figura 2.1.

O resíduo lipídico, também representado na figura 2.1, tem origem no processo de valorização de OAU pela empresa EcoMovimento S.A., resultando das diferentes fases de filtração de OAU, de acordo com o esquema representado na figura 2.2. Este resíduo apresenta uma composição variada, incluído OAU, restos de alimentos (cebolas, batatas e carne), rolhas de cortiça, entre outros.

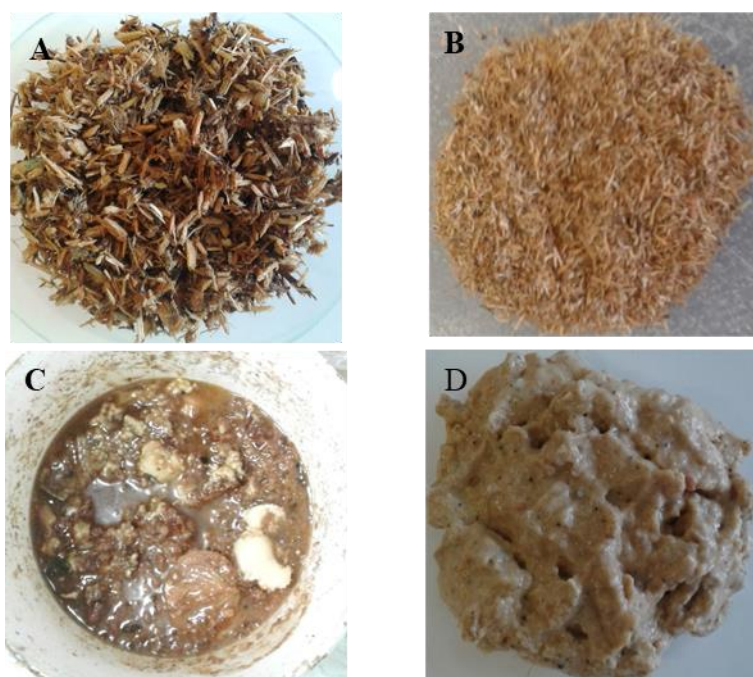


Figura 2.1: Representação das matérias-primas utilizadas na carbonização tradicional. A- Biomassa CMC, *como recebida*; B- Biomassa CMC triturada; C- Resíduo lipídico, *como recebido*; D- Resíduo lipídico triturado.

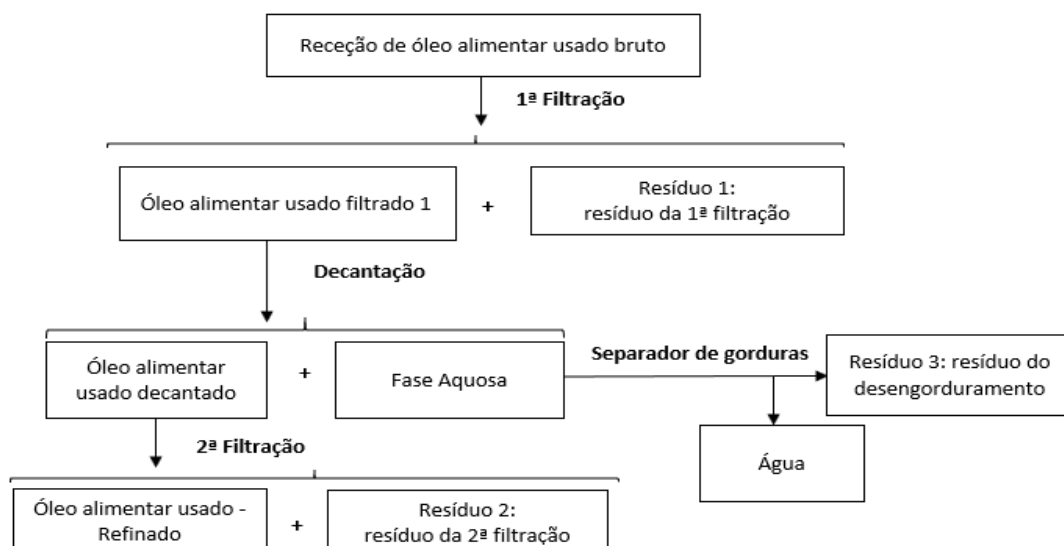


Figura 2.2: Processo de filtração dos OAU rececionados pela empresa Ecomovimento, S.A.

Devido à elevada heterogeneidade e baixa qualidade do resíduo lipídico, este foi misturado com a amostra de biomassa CMC, de forma a viabilizar uma possível valorização face à atual deposição em aterro. A mistura das duas matérias-primas foi feita de acordo com as proporções descritas na tabela 2.1, e o aspeto visual das misturas encontra-se representado na figura 2.3.

Tabela 2.1: Biomassas utilizadas neste trabalho, proporções de mistura utilizadas, códigos de amostra e respetivas designações.

Percentagem de incorporação (%, m/m)		Código de amostra	Designação
Biomassa CMC	Resíduo lipídico		
100%	0%	0%Inc.	100% biomassa lenhocelulósica
90%	10%	10%Inc.	90% biomassa lenhocelulósica + 10% resíduo lipídico
80%	20%	20%Inc.	80% biomassa lenhocelulósica + 20% resíduo lipídico
70%	30%	30%Inc.	70% biomassa lenhocelulósica + 30% resíduo lipídico
60%	40%	40%Inc.	60% biomassa lenhocelulósica + 40% resíduo lipídico

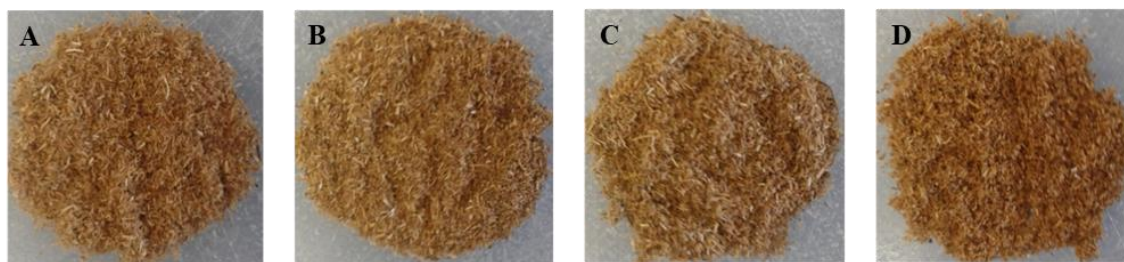


Figura 2.3: Representação das diferentes incorporações de resíduo lipídico à biomassa CMC utilizados na carbonização tradicional. A- 10 % incorporação; B- 20 % incorporação; C- 30 % incorporação; D- 40 % incorporação.

2.1.2. Caracterização das matérias-primas e das diferentes misturas

Todas as amostras (matérias-primas e diferentes incorporações) foram caracterizadas relativamente à sua análise imediata, isto é, teor de humidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo. O resíduo lipídico, foi ainda caracterizado relativamente à sua composição nutricional (teor de gordura, proteína total e hidratos de carbono) e ao seu índice de acidez. Todas as medições foram realizadas com réplicas.

2.1.2.1. Análise imediata

2.1.2.1.1. Humidade

O teor de humidade nas amostras foi determinado de acordo com a norma BS EN ISO 18134:2015. Primeiramente, placas de Petri foram condicionadas na estufa (Memmert, U-30) a $105 \pm 2^\circ\text{C}$, durante 1h. Posteriormente, as placas foram retiradas e colocadas em exsiccador até que atingissem a temperatura ambiente, de seguida, foram pesadas (m_1) em balança analítica (Mettler Toledo AB204-S). A cada placa foram adicionadas cerca de 5 g de amostra, pesando-se o conjunto placa de Petri + amostra (m_2). As amostras foram então colocadas na estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$, durante 12 ± 1 h. Após esse período, as amostras foram retiradas da estufa, arrefecidas até à temperatura ambiente em exsiccador e pesadas (m_3). O teor de humidade (% m/m) foi determinado de acordo com a equação 2.1.

$$\text{Humidade (\%, m/m)} = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \text{ (Eq. 2.1)}$$

2.1.2.1.2. Matéria volátil

A determinação da matéria volátil foi realizada de acordo com o procedimento descrito na norma BS EN ISO 18123:2015. Os cadinhos de porcelana e as respetivas tampas, foram calcinados na mufla (Nabertherm®, modelo L3/1106) a $900 \pm 10^\circ\text{C}$ por 7 minutos. Após calcinação, os cadinhos foram arrefecidos, primeiramente sob uma estrutura cerâmica e posteriormente dentro do exsiccador. Após atingirem temperatura ambiente, os cadinhos com tampa foram pesados (m_1) na balança analítica. A

cada cadinho adicionou-se 1 g de amostra e pesou-se o conjunto amostra + cadinho com tampa (m_2). Os cadinhos com as amostras foram à mufla tapados, a $900 \pm 10^\circ\text{C}$ por 7 minutos. Terminados os 7 minutos, os cadinhos foram arrefecidos, e pesados (m_3). A percentagem mássica de matéria volátil nas amostras foi calculada a partir da equação 2.2.

$$\text{Matéria volátil (\%, m/m)} = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \text{ (Eq. 2.2)}$$

2.1.2.1.3. Cinzas

O teor de cinzas foi determinado de acordo com a norma Europeia BS EN ISO 18122:2015, através da combustão completa a $550 \pm 10^\circ\text{C}$ na presença de O_2 em quantidades superiores à estequiometricamente necessária. Os cadinhos de porcelana sem a tampa foram condicionados na mufla a $550 \pm 10^\circ\text{C}$ por 1 h, arrefecidos até temperatura ambiente em exsiccador e pesados (m_1). A cada cadinho adicionou-se 1 g de amostra e pesou-se o conjunto amostra + cadinho sem tampa (m_2), que foram colocados na mufla a $550 \pm 10^\circ\text{C}$ durante 2 h. Após combustão completa, os cadinhos foram arrefecidos no exsiccador até a temperatura ambiente e pesados (m_3). Os cadinhos com a amostra queimada voltaram a ser colocados na mufla, nas mesmas condições, até que a massa final fosse constante (m_3). O teor de cinzas (% m/m) foi determinado através da equação 2.3:

$$\text{Cinzas (\%, m/m)} = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \text{ (Eq. 2.3)}$$

2.1.2.1.4. Carbono Fixo

O carbono fixo foi determinado de acordo com a equação 2.4, baseada no trabalho de Viana e colaboradores (2012):

$$\text{Carbono fixo (\%, m/m)} = 100 - (\% \text{ Cinzas} + \% \text{ Matéria volátil}) \text{ (Eq. 2.4)}$$

2.1.2.2. Poder calorífico superior (PCS)

O poder calorífico superior (PCS) foi determinado de acordo com equação (equação 2.5) estabelecida por Parikh e colaboradores (2005) tendo por base as determinações da análise imediata:

$$\text{PCS (MJ/Kg)} = 0,3536 \times \% \text{ Carbono fixo} + 0,1559 \times \% \text{ Matéria volátil} \\ - 0,0078 \times \% \text{ Cinzas (Eq. 2.5)}$$

2.1.2.3. Composição nutricional

2.1.2.3.1. Determinação do teor de gordura

O teor de gordura no resíduo lipídico foi determinado utilizando o método 991.36 da AOAC (1999). A análise quantitativa do óleo baseia-se na separação da gordura da matriz da amostra por extração com solventes apolares. A extração da gordura foi realizada a partir de 10 g de amostra, utilizando 250 mL de éter de petróleo (Carlo Erba), num sistema Soxhlet aquecido numa manta de aquecimento (IBX Instruments Serie HM01), até que o líquido no extrator ficasse transparente. O extrato resultante do processo foi evaporado sob vácuo até à secura (Buchi Rotavapor®) e pesado em balança analítica (Mettler Toledo AB204-S, d = 0,1 mg) de forma a calcular o teor de gordura presente na amostra, expresso em percentagem mássica de acordo com a equação 2.6:

$$\text{Teor de gordura (\%, m/m)} = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \text{ (Eq. 2.6)}$$

Onde:

m_1 - tara do balão (g);

m_2 - massa do balão + amostra (g);

m_3 - massa do balão + lípidos extraídos (g).

2.1.2.3.2. Determinação de proteína total

O conteúdo proteico do resíduo lipídico em estudo foi determinado com base na norma ISO 5663:1984 (método Kjeldahl). Cerca de 1 g de amostra foi digerida (Heating Digester DK 6, Velp Scientifica ®) com ácido sulfúrico concentrado (>95% v/v, Panreac) na presença de uma mistura catalisadora (selénio negro + sulfato de potássio) a 360°C, até apresentar uma coloração transparente ou amarelo pálido. Após a digestão, a amostra foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e o volume foi aferido com água MilliQ. Esta solução foi filtrada para um frasco de plástico e conservada a 4°C, até ao procedimento seguinte.

Para a determinação de proteína total, num tubo de destilação foram adicionados 20 mL da amostra previamente digerida, 2 gotas de fenolftaleína e o pH da mistura foi neutralizado com hidróxido de sódio aquoso 6N (Absolve). Num Erlenmeyer de 250 mL, foram adicionados 50 mL de ácido bórico 2% e 0,5 mL da solução indicadora de ácido bórico, obtendo uma solução roxa. O tubo de destilação foi colocado no destilador (Tecator Kjeltex System 1002 Distilling Unit), e durante a destilação a fase de vapor foi recolhida no Erlenmeyer. Após destilação, a solução de ácido bórico contendo azoto amoniacal (NH_4^+)

foi titulada com ácido sulfúrico 0,02 N (Panreac) até a solução voltar a ser roxa. O teor de proteína foi calculado de acordo com a equação 2.7:

$$Proteína\ total\ (\%) = \left(\frac{V_{titulante} \times [H_2SO_4] \times M \times V_{balão} \times 100}{(V_{amostra} \times m_{amostra} \times 1000)} \right) \times 6.25 \text{ (Eq. 2.7)}$$

Onde:

$V_{titulante}$ – volume de titulante gasto na titulação (mL);

$[H_2SO_4]$ – normalidade do titulante (N);

M – massa molar do azoto (g/mol);

$V_{balão}$ – volume do balão com amostra digerida e aferida com água (mL);

$V_{amostra}$ – volume de amostra digerida utilizada na destilação (mL);

$m_{amostra}$ – massa de amostra utilizada na digestão (g);

6,25 – fator de conversão de azoto em proteína.

2.1.2.3.3. Determinação de açúcares totais (hidratos de carbono)

O teor de açúcares totais foi determinado através de dois processos sequenciais, primeiramente a hidrólise ácida realizada com ácido diluído (Hoebler & Barry 1989) e posteriormente a determinação colorimétrica, através do método do reagente fenol-sulfúrico (Dubois *et al.*, 1956).

A hidrólise ácida assume um papel fundamental na determinação de açúcares totais, uma vez que permite a quebra das ligações glicosídicas libertando os açúcares simples, possibilitando a determinação da sua concentração. Na determinação colorimétrica, etapa seguinte da determinação de açúcares totais, à amostra hidrolisada é adicionada fenol e ácido sulfúrico adquirindo uma coloração alaranjada, proporcional à quantidade de açúcar presente.

Para a realização da hidrólise ácida, adicionou-se a tubos de ensaio 0,5 g de resíduo lipídico, 1,7 mL de água MilliQ e 3,3 mL de H_2SO_4 (>95-97%, Panreac). Os tubos de ensaio foram colocados em banho termostatzado (Memmert, 854 Schwobach) a 30 °C, durante 1 h. Ao fim desse período, a mistura contida nos tubos de ensaio foi transferida para frascos Schott, e diluídas até uma concentração de 4 % (m/m), adicionando-se cerca de 139 mL de água destilada. De seguida, procedeu-se à autoclavagem (DarLab®, K-400, EGARA, S.L.), a 121 °C durante 1 h. Uma vez terminado o processo, filtraram-se as amostras hidrolisadas com um filtro resistente a solventes (Labor, 0,2 µm).

Para a realização da determinação colorimétrica, adicionou-se, em tubos de ensaio previamente limpos com solução ácida, 0,5 mL de amostra hidrolisada e filtrada, 0,5 mL da solução de fenol (5% m/v, Panreac) e 2,5 mL de ácido sulfúrico (>95-97%, Panreac). De seguida, procedeu-se à homogeneização da mistura em agitador de vórtex (Heidolph Reax Top) e deixou-se repousar por 10 minutos. Posteriormente, os tubos foram submetidos a um banho de água fria durante 15 minutos.

Terminado o processo, as soluções foram lidas num espectrofotômetro (Pharmacia LKB-Novaspec II), a um comprimento de onda de 490 nm. Para se obter a concentração de açúcares totais no resíduo lipídico utilizou-se uma reta de calibração (ver figura A.1 em Anexo), que foi obtida usando padrões de D-glucose (Sigma), com concentrações entre 10 e 100 mg/L, preparados por diluição a partir de uma solução-mãe com concentração de 1 g/L.

2.1.2.4. Índice de acidez

O resíduo lipídico foi analisado relativamente ao seu índice de acidez através de uma adaptação da norma EN 14214:2012. O método consistiu na neutralização, por titulometria ácido-base, dos ácidos gordos livres contidos na amostra. O índice de acidez corresponde à massa de hidróxido de potássio, expressa em miligramas, necessária para neutralizar os ácidos gordos contidos num grama de gordura ou óleo.

Brevemente, pesou-se, em triplicado, para frascos Erlenmeyer cerca de 1 g de amostra. Adicionou-se a cada frasco cerca de 100 mL de isopropanol (99,9 %, Carlo Erba) e 4 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína procedendo-se em seguida à sua titulação com uma solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,1 N. O índice de acidez (IA) foi calculada a partir da equação seguinte:

$$IA \left(\frac{mg_{KOH}}{g_{amostra}} \right) = \frac{M_{KOH} \times V_{KOH} \times N_{KOH}}{m_{amostra}} \quad (Eq. 2.8)$$

Onde:

M_{KOH} – massa molar do KOH (56,11 g/mol);

V_{KOH} – volume de titulante gasto (mL);

N_{KOH} – normalidade da solução de KOH (N);

$m_{amostra}$ – massa de amostra (g).

2.1.3. Metodologia de superfície de resposta (RSM)

Para a análise estatística referente ao processo de carbonização tradicional, utilizou-se a metodologia de superfície de resposta (RSM). A RSM representa um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas baseadas no ajuste de uma equação polinomial aos dados experimentais, para descrever o comportamento de um conjunto de dados com o objetivo de fazer previsões estatísticas. É utilizada para modelar, projetar e otimizar processos com amplas aplicações de engenharia (Zhong *et al.*, 2018).

A RSM utilizada no estudo da carbonização tradicional de misturas de biomassa lenhocelulósica com resíduo lipídico foi realizada através do software *Design Expert® Software version 11-Stat-Ease*, gerando um número mínimo de pontos necessários para o modelo especificado. Para obter a menor variação de previsão em todo o campo de design, o algoritmo I-Optimal foi utilizado, sendo recomendado quando se quer otimizar um conjunto de fatores, produzindo uma maior precisão do modelo estimado. O algoritmo I-Optimal apresenta algumas vantagens quando comparado com os modelos convencionais como o Box-Benchen, pois requer menor número de ensaios e origina uma melhor distribuição de ensaios em torno das condições mais extremas, o que se traduz em menores variâncias e melhor eficiência na previsão de resultados (Mohamed *et al.*, 2017).

O algoritmo I-Optimal foi então aplicado utilizando três condições operacionais: temperatura, tempo de residência e percentagem de incorporação. Um total de 25 ensaios foram projetados, os quais incluíram 15 ensaios para determinação do modelo, 5 ensaios para determinar a falta de ajuste (*Lack of fit*) e 5 réplicas para estimar o erro puro. As variáveis operacionais do processo foram otimizadas tendo em conta as respostas/resultados obtidos.

A análise estatística dos dados das experiências foi feita pelo software, utilizando o modelo quadrático. Realizou-se, em cada resposta, uma análise da variância (ANOVA) de forma a verificar a significância estatística dos modelos gerados, e dos termos que compõem esses modelos, assim como a falta de ajuste. O método para testar a significância estatística é realizado calculando o valor p a partir do valor F, considerando-se a existência de significância quando o valor de p for $< 0,05$. Existem muitos parâmetros usados para medir a qualidade dos modelos sugeridos e quão bem eles se ajustam aos dados experimentais, tais como: coeficiente de correlação (R^2), coeficiente de correlação ajustado (R^2 ajustado), coeficiente de correlação previsto (R^2 previsto), precisão adequada e falta de ajuste (*Lack of Fit*).

Os valores de R^2 e R^2 ajustado são os dois indicadores principais para a significância do modelo. O R^2 representa uma medida da quantidade de variação em torno da média explicada pelo modelo enquanto que o R^2 ajustado resulta de um ajuste que tem em conta o número de variáveis e termos significativos presentes no modelo. Para novas observações, dentro da faixa dos valores das variáveis presentes no modelo, o software apresenta o R^2 previsto, que é uma medida da qualidade da previsão que o modelo apresenta para novas observações. Mais importante que o valor absoluto destes parâmetros na adequação do modelo é a relação entre eles, nomeadamente, a proximidade entre o R^2 ajustado e o R^2 previsto, cuja a diferença não deve ser superior a 0,2 (Mohamed *et al.*, 2017). Os valores de R^2 próximos a 1 ilustram uma boa concordância entre os resultados calculados e observados dentro da faixa da experiência. Para a precisão adequada, que é uma medida da taxa de ruído, deseja-se um valor superior a 4. A falta de ajuste é uma medida da qualidade do ajuste do modelo aos dados experimentais, sendo conveniente a ocorrência de uma falta de ajuste não significativa ($p > 0,05$) (Sktani *et al.*, 2018).

O modelo de regressão quadrática foi utilizado para ajustar os resultados experimentais por uma análise de regressão múltipla. Para um sistema de três variáveis prevê-se que o modelo quadrático seja escrito segundo a equação 2.9, sendo então capaz de prever resultados dos parâmetros em estudo para novas experiências.

$$\begin{aligned} Resposta = X_0 + X_1 \times A + X_2 \times B + X_3 \times C + X_4 \times AB + X_5 \times AC + X_6 \times BC \\ + X_7 \times A^2 + X_8 \times B^2 + X_9 \times C^2 \text{ (Eq. 2.9)} \end{aligned}$$

Onde:

Resposta – rendimento mássico, matéria volátil, cinzas, carbono fixo e PCS estimado;

X_0 - coeficiente de intercetação;

X_1, X_2, X_3 – coeficientes lineares;

X_4, X_5, X_6 -coeficientes de interação;

X_7, X_8, X_9 – coeficientes quadráticos;

A – % de incorporação; B – Tempo; C – Temperatura; AB, AC, BC – são termos de interação; A_2, B_2, C_2 – são os termos do quadrado das variáveis independentes.

2.1.3.1. Otimização das condições de torrefação e carbonização a baixa temperatura

Para a otimização do processo de carbonização utilizando a RSM (algoritmo I-Optimal), foram atribuídos diferentes graus de importância às variáveis em estudo, maximizando-as ou minimizando-as tendo em conta os seus efeitos na qualidade final do biocombustível. A tabela 2.2 representa as variáveis e os respetivos graus de importância atribuídos.

Tabela 2.2: Graus de importância atribuídos às variáveis na otimização das condições de torrefação e carbonização.

Variáveis	Objetivo	Grau de importância
A: % incorporação	Maximizar	2
B: tempo	-	1
C: temperatura	-	1
Rendimento	Maximizar	3
Matéria volátil	-	3
Cinzas	Minimizar	5
Carbono fixo	Maximizar	4
PCS _{estimado}	Maximizar	5

Nota: 5- muito importante e 1- muito pouco importante.

2.1.4. Ensaios de torrefação e carbonização a baixa temperatura

Os ensaios de torrefação e carbonização a baixa temperatura foram realizados em cadinhos de porcelana com tampa, para minimizar a presença de oxigénio. Antes de cada ensaio, os cadinhos foram acondicionados durante 1 h à temperatura correspondente de cada ensaio (250 °C, 300 °C e 350 °C) em mufla (Nabertherm®, modelo L3/1106). Após o período de acondicionamento, os cadinhos foram retirados e arrefecidos até à temperatura ambiente num exsiccador, sendo posteriormente pesados (m_1) na balança analítica (Mettler Toledo AB204-S, $d = 0,1$ mg). Cerca de 10 g de amostra (m_2) foram colocadas em cada cadinho. Posteriormente, os cadinhos com amostra foram tapados e colocados na mufla tendo em conta os tempos de residência de cada ensaio (15, 30, 45 e 60 minutos) e as temperaturas a testar (250, 300 e 350°C). Após a torrefação/carbonização, os cadinhos arrefeceram até à temperatura ambiente num exsiccador, sendo posteriormente pesados (m_3), de forma a determinar o rendimento mássico do processo. Os biocarvões produzidos foram reservados em recipientes fechados até à realização das análises subseqüentes.

2.1.4.1. Rendimento mássico

O rendimento mássico de torrefação/carbonização foi determinado, numa base seca, de acordo com a equação 2.10 (Wu *et al.*, 2018):

$$\eta_{mássico} (\%) = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \text{ (Eq. 2.10)}$$

Onde:

m_1 - tara do cadinho (g);

m_2 - tara do cadinho + massa da matéria prima (g);

m_3 - tara do cadinho + massa de biocarvão (g).

2.1.5. Caraterização dos biocarvões

Após aplicação das diferentes condições de torrefação e carbonização, os biocarvões produzidos foram caraterizados relativamente à sua análise imediata e PCS, tal como descrito nas secções 2.1.2.1. e 2.1.2.2.

2.2. Carbonização hidrotérmica (HTC)

2.2.1. Matérias-primas

Para a realização dos ensaios de carbonização hidrotérmica (HTC), foram utilizados resíduos florestais (folhas de eucalipto e casca de pinheiro) e biomassa CMC com incorporações de 0%, 20% e 40% do resíduo lipídico. Os resíduos utilizados estão identificados na tabela 2.3.

Tabela 2.3: Biomassas utilizadas na HTC, proporções de mistura utilizadas, códigos de amostra e respectivas designações.

Percentagem de incorporação (% m/m)				Código de amostra	Designação
Resíduo lipídico (%)	Biomassa CMC (%)	Folhas de eucalipto (%)	Casca de pinheiro (%)		
40	60	0	0	40% Inc.	40% de incorporação do resíduo lipídico à biomassa CMC
20	80	0	0	20% Inc.	20% de incorporação de resíduo lipídico à biomassa CMC
0	100	0	0	Biomassa CMC	Biomassa CMC pura
0	0	100	0	Eucalipto	Folhas de eucalipto
0	0	0	100	Pinheiro	Casca de pinheiro

A figura 2.4 representa as folhas de eucalipto e casca de pinheiro, antes e após serem trituradas. A biomassa CMC e a biomassa CMC com 20% e 40 % de incorporação, como também foram utilizadas nos ensaios de carbonização tradicional, são representadas na seção 2.1.1.



Figura 2.4: Resíduos utilizados nos ensaios de carbonização hidrotérmica: A- Folhas de eucalipto, como recebidas; B- Folhas de eucalipto trituradas; C- Casca de pinheiro, como recebida; D- Cascas de pinheiro trituradas.

2.2.2. Ensaios de carbonização hidrotérmica (HTC)

Os ensaios de HTC foram conduzidos num reator de aço inoxidável de 1L (Parr Instruments). Ao vaso do reator adicionou-se amostra previamente pesada (KERN FKB) e a respetiva quantidade de água, de acordo com o descrito na tabela 2.4. Posteriormente, o reator foi fechado, foi aplicado vácuo, programou-se o reator para a temperatura de ensaio desejada e ligaram-se as resistências térmicas e a válvula de arrefecimento, de forma a iniciar o ensaio.

Tabela 2.4: Esquema experimental relativo aos ensaios de HTC.

Amostra	Condições de ensaio				
	Temperatura (°C)	Tempo de residência (min)	Volume água (mL)	Massa de amostra (g)	Razão biomassa: água
0% Inc.	250	30	500	50	1:10
20% Inc	200	30	500	50	1:10
20% Inc	250	30	500	50	1:10
20% Inc	300	30	500	50	1:10
20% Inc	250	30	750	75	1:10
20% Inc	250	30	250	25	1:10
20% Inc	250	30	750	50	1:15
20% Inc	250	30	250	50	1:5
40% Inc.	250	30	500	50	1:10
Eucalipto	250	30	500	50	1:10
Pinheiro	250	30	500	50	1:10

Terminado o tempo de residência, o reator foi programado para a temperatura ambiente e a resistência térmica foi desligada. Ao atingir a temperatura ambiente e a pressão atmosférica, as válvulas foram abertas de forma a aliviar a pressão restante no reator. Ao atingir a pressão atmosférica, o reator foi aberto e os produtos formados foram recolhidos. O hidrocarvão foi filtrado de forma a contabilizar os efluentes gerados (fase aquosa), que foram reservados em frasco de plástico e conservados a 4°C até posterior análise. Após filtração, o hidrocarvão foi lavado com cerca de 1 L de água, filtrado novamente e seco a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ na estufa (Memmert, U-30) por 24 horas, arrefecido no exsiccador e pesado de forma a determinar o rendimento, através da equação 2.9.

2.2.3. Caracterização da matéria-prima e dos hidrocarvões

2.2.3.1. Análise imediata

A análise imediata das matérias-primas e dos hidrocarvões foi realizada de acordo com os procedimentos descritos no ponto 2.1.2.1.

2.2.3.2. Análise elementar

Para a análise elementar as matérias-primas e os hidrocarvões foram primeiramente triturados com o moinho de café (Taurus) e crivados para um diâmetro de partícula <500 µm. As amostras foram secas na estufa (Memmert, U-30) por 24 horas a $105 \pm 2^\circ\text{C}$. As determinações da composição elementar foram feitas no Instituto Politécnico de Portalegre (IPP-ESTG) no laboratório de análises químicas, utilizando um analisador elementar (ThermoFisher Scientific Flash 2000 CHNS-O Analyser). A análise consistiu na determinação dos teores de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre, numa base seca, sendo que o teor de oxigénio foi determinado por diferença.

2.2.3.3. Poder calorífico superior (PCS)

O PCS foi determinado de acordo com a equação (equação 2.11) estabelecida pelo Jenkins & Ebeling (1985) relativa a biomassas no geral e tendo por base as determinações da análise elementar. Esta equação foi citada por vários outros autores nas suas publicações (Channiwala & Parikh., 2002; Sheng & Azevedo., 2005 e Yin, C., 2011):

$$\begin{aligned} PCS \text{ (} \frac{MJ}{Kg} \text{)} = & -0,763 + 0,301 \times \% \text{ Carbono} + 0,525 \times \% \text{ Hidrogénio} \\ & + 0,064 \times \% \text{ Oxigénio (Eq. 2.11)} \end{aligned}$$

2.2.3.4. Composição mineral

A composição mineral das cinzas (Pb, Fe, Zn, Ti, Ca, K, P, Si e Cl) foi determinada no laboratório de análises químicas do Instituto Politécnico de Portalegre (IPP-ESTG) utilizando a técnica de fluorescência de raios-X (Thermo Scientific Niton® XL 3T Gold).

2.2.4. Caracterização da fase aquosa de HTC

2.2.4.1. pH e condutividade

Para a determinação do pH da fase aquosa de HTC, foi utilizado um medidor de pH (Pocket pH meter, pH600), sendo necessário efetuar previamente uma calibração com solução-tampão pH 7

(LabChem). Após calibração, mergulhou-se completamente o eletrodo em cerca de 100 mL de amostra colocada num copo, sob agitação magnética, realizando-se a leitura.

A condutividade foi determinada com um condutivímetro (Mettler Toledo MC226). Em primeiro lugar, recolheu-se para um copo de vidro cerca de 100 mL de amostra de forma a que o eletrodo estivesse completamente mergulhado. Em seguida, introduziu-se o eletrodo na amostra sob agitação magnética e procedeu-se à leitura.

2.2.4.2. Teor de compostos fenólicos totais

O teor de compostos fenólicos totais foi determinado pelo método de Folin-Ciocalteu, através de uma adaptação do método proposto por Singleton & Rossi (1965). Para a determinação, em tubos de ensaio, colocaram-se: 0,5 mL de amostra (devidamente diluída), 2 mL de água destilada, 0,5 mL do reagente de Folin-Ciocalteu (Panreac Applichem) e 2 mL de carbonado de sódio (10% m/v, LabKem). Os tubos de ensaio foram agitados em vórtex (Heidolph Reax Top) e incubados no escuro durante 1 h. Após incubação, efetuou-se a leitura a 760 nm num espectrofotómetro (Pharmacia Novaspec® II). O teor de compostos fenólicos totais de cada amostra foi calculado através de uma reta de calibração (ver figura A.2 em Anexo), que foi obtida por diluições sucessivas de uma solução-padrão de 2,4,6-trimetilfenol (Sigma) com concentração de 1 g/L. A concentração de fenólicos foi expressa em mg equivalentes de 2,4,6-trimetilfenol por litro (mg_{ETMF}/L).

2.2.4.3. Teor de açúcares redutores

Para a determinação do teor açúcares redutores, utilizou-se o método escrito por Miller (1959). Para tubos de ensaios, pipetou-se cerca de 0,5 mL de amostra (devidamente diluída) e 0,5 mL de reagente DNS (ácido 3,5 – dinitrossalicílico, Panreac). Os tubos de ensaio foram colocados num banho termostaticado (Mettler, 854 Schwobach) a 100 °C, durante 5 minutos e posteriormente adicionou-se 5 mL de H₂O destilada a cada tubo. Após arrefecimento até temperatura ambiente, efetuaram-se as leituras das amostras no espectrofotómetro (Pharmacia Novaspec®) a 540 nm. A concentração dos açúcares redutores foi obtida a partir de uma reta de calibração (ver figura A.3 em Anexo) feita com base em padrões de D-glucose (Sigma), com concentrações entre 100 e 1500 mg/L, preparados por diluição a partir de uma solução-mãe de 2 g/L. Os resultados foram expressos em mg equivalentes de glucose por litro (mg_{EG}/L).

2.2.4.4. Azoto Kjeldahl e fósforo total

Para a determinação do teor de azoto Kjeldahl e fósforo total, as amostras foram primeiramente sujeitas a um processo de digestão idêntico ao descrito na seção 2.1.2.3.2.

2.2.4.4.1. Azoto Kjeldahl

O teor de azoto Kjeldahl foi determinado de acordo com o protocolo descrito na seção 2.1.2.3.2., sendo que após o processo de destilação, as amostras foram tituladas com ácido clorídrico 0,02 N até retomarem a tonalidade roxa. Para esta determinação realizou-se também um ensaio em branco (utilizando água MilliQ em vez de amostra). A concentração de azoto Kjeldahl nas amostras foi obtida aplicando a equação 2.12.

$$\text{Azoto Kjeldahl (mg/L)} = \frac{V_{\text{titulante}} \times [HCl] \times M \times 1000}{V_{\text{amostra}}} \text{ (Eq. 2.12)}$$

Onde:

$V_{\text{titulante}}$ – volume de titulante gasto na titulação (mL);

$[HCl]$ – concentração do HCl (N);

M – massa molar do azoto (g/mol);

V_{amostra} – volume de amostra (mL);

2.2.4.4.2. Fósforo total

Em balão volumétrico de 100 mL colocou-se um volume adequado de amostra preparada no ponto 2.2.4.4, uma gota de fenolftaleína e hidróxido de sódio 6N, até que a solução ficasse alcalina. Posteriormente, adicionou-se 8 mL de agente redutor (preparado com ácido sulfúrico, molibdato de amônio, ácido ascórbico, tartarato de potássio e água MilliQ) e fez-se o volume a 100 mL com água MilliQ. Aguardou-se um período de 30 minutos para desenvolvimento da cor. A leitura da absorvância foi feita a 880 nm no espectrofotômetro (Pharmacia Novaspec®).

A concentração de fósforo de cada amostra foi calculada através de uma reta de calibração (ver figura A.4 em Anexo), que foi obtida utilizando diluições apropriadas de uma solução padrão de fosfatos (1 mg/mL). A concentração de fósforo foi expressa em mg de fosfatos por L de solução.

2.2.4.5. Carência Química de Oxigénio (CQO)

A carência química de oxigénio (CQO) foi determinada segundo o método 5220B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1985). Os ensaios foram realizados em triplicado. As amostras foram oxidadas, em tubo de digestão, com dicromato de potássio 0,25 N (Panreac), na presença de sulfato de mercúrio (Panreac) e ácido sulfúrico concentrado (>95% v/v, Panreac), sob temperatura de 160 °C durante 110 minutos num digestor (HTX). Paralelamente, preparou-se um ensaio em branco, no qual a amostra foi substituída por água destilada. Após a digestão, e após arrefecimento, o conteúdo dos tubos de digestão foi transferido para Erlenmeyers e o volume foi aferido a 150 mL com água destilada. A cada Erlenmeyer, realizou-se uma titulação com sulfato ferroso

amoniacal 0,25 N (Panreac), usando ferroína como indicador. A CQO foi calculada segundo a equação 2.13:

$$CQO \left(mgO_2/L \right) = \frac{(V_{t-branco} - V_{t-amostra}) \times 8000 \times Título}{V_{amostra}} \quad (Eq. 2.13)$$

Onde:

CQO – carência química de oxigénio (mgO₂/L);

V_{t-branco} – volume do titulante gasto na titulação do branco (mL);

V_{t-amostra} – volume do titulante gasto na titulação da amostra (mL);

Título – normalidade da solução titulante (N);

8000 – peso miliequivalente de oxigénio x 1000 mL/L;

V_{amostra} – volume de amostra (mL).

2.2.4.6. Carência Bioquímica de Oxigénio em 5 dias (CBO₅)

A CBO₅ foi determinada de acordo com os procedimentos descritos no manual OxiTop®, baseando-se nos valores da CQO anteriormente determinados. Esta metodologia descreve um método manométrico, no qual os ensaios da CBO com um período 5 dias ocorrem num sistema incubado a 20°C em frascos escuros contendo agitadores magnéticos e onde são acoplados respirómetros Oxitop. Considerando cerca de 80% do valor obtido para a CQO, consultou-se a tabela 2.5, por forma a, de acordo com o intervalo de medição de CQO obtido, seleccionar o volume de amostra e o fator a utilizar na determinação da CBO₅. O volume de amostra que se utilizou foi de 27,5 mL, o que corresponde ao fator 100.

Tabela 2.5: Tabela de conversão para o cálculo de CBO₅.

Volume de amostra (mL)	Intervalo de medição de CQO (mg/L)	Fator
432	0 - 40	1
365	0 - 80	2
250	0 - 200	5
164	0 - 400	10
97	0 - 800	20
43,5	0 - 2000	50
27,5	0 - 4000	100

Seguidamente, pipetou-se para frascos escuros solução tampão de fosfatos (A), solução de sulfato de magnésio heptahidratado (B), solução de cloreto de cálcio (C) e solução de cloreto de ferro III (D). Por fim, colocaram-se tubos de borracha no colo do frasco, adicionando-lhes 0,21 g de hidróxido de sódio (98,5%, JMS, Ltd.) e colocando os sensores OxiTop a tapar os frascos. Os frascos foram então colocados num agitador magnético, em câmara escura, a 20°C durante 5 dias.

A CBO_5 foi calculada, multiplicando o valor da leitura (dada pelos respirómetros) pelo fator correspondente ao volume de amostra utilizado.

2.2.4.7. Sólidos totais, voláteis e fixos

A determinação do teor de sólidos totais (método 2540B), voláteis e fixos (método 2540E) foi realizada através dos métodos descritos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA 1985).

2.2.4.7.1 Sólidos totais (ST)

O teor de sólidos totais foi determinado utilizando um banho de água (Memmert Gmb+Co. KG, WNB 14) e uma estufa (Memmert, U-30). Em primeiro lugar efetuou-se o acondicionamento dos cadinhos de porcelana em mufla (Nabertherm®, modelo L3/1106) a 550°C durante 1 h. Posteriormente, retiraram-se os cadinhos para um exsiccador para arrefecimento até temperatura ambiente, efetuando-se em seguida a sua pesagem na balança analítica (Mettler Toledo AB204-S). A cada cadinho foi adicionado um volume de 10 mL de amostra previamente homogeneizada e em seguida colocaram-se os cadinhos no banho de água até evaporação da amostra. Logo após a evaporação, colocaram-se os cadinhos na estufa à temperatura de $105 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 1 hora. Após secagem, os cadinhos foram colocados no exsiccador até temperatura ambiente, efetuando-se em seguida a sua pesagem. O cálculo de sólidos totais foi realizado através da equação 2.14:

$$ST \text{ (mg/L)} = \frac{(m_2 - m_1)}{V_{\text{amostra}}} \text{ (Eq. 2.14)}$$

Onde:

m_1 – tara do cadinho (mg);

m_2 – tara do cadinho + amostra seca a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ (mg);

V_{amostra} – volume de amostra (mL).

2.2.4.7.2. Sólidos voláteis (SV) e sólidos fixos (SF)

Após determinação dos sólidos totais, os cadinhos foram colocados na mufla a 550°C durante 20 minutos. Após este tempo, retiraram-se os cadinhos para um exsiccador até arrefecimento à temperatura ambiente, realizando-se posteriormente a sua pesagem. O cálculo de sólidos voláteis e sólidos fixos foi realizado através das equações 2.15 e 2.16, respetivamente:

$$SV (mg/L) = \frac{(m_2 - m_3)}{V_{amostra}} \text{ (Eq. 2.15)}$$

$$SF (mg/L) = \frac{(m_3 - m_1)}{V_{amostra}} \text{ (Eq. 2.16)}$$

Onde:

m_1 – tara do cadinho (mg);

m_2 – tara do cadinho + amostra seca a 105±2°C (mg);

m_3 – tara do cadinho + amostra calcinada a 550± 50°C (mg);

$V_{amostra}$ – volume de amostra (mL).

2.2.4.8. Composição mineral

A composição mineral das amostras foi determinada através da digestão dos sólidos fixos com 10 mL de ácido nítrico diluído 1:1 (65%, Panreac). Os cadinhos foram colocados num banho maria (Memmert GmbH+Co. KG, WNB 14) a 95 °C durante 20 minutos, estes foram tapados com vidro de relógio evitando assim a evaporação. Após a digestão, os digeridos foram transferidos para um balão de vidro de 100 mL e o volume foi aferido com água MilliQ. As amostras digeridas foram de seguida filtradas para frascos de plástico e conservadas a 4°C até se concluir a análise.

A determinação dos metais foi efetuada por ICP-AES - espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (Horiba Jobin-Yvon Ultima, autosampler AS500). As amostras foram injetadas com um caudal de 1 mL/min.

2.2.4.9. Identificação tentativa de compostos orgânicos através de GC-MS

As amostras correspondentes às fases aquosas de HTC, foram extraídas exaustivamente com clorofórmio (99,99 %, Fisher Scientific). Após extração, os extratos produzidos foram secos com sulfato de sódio anidro (≥ 99 %, LabKem) e filtrados, sendo posteriormente derivatizados com bis(trimetilsilil)acetamida (BTMSA, Sigma) e reservados no congelador, em *vials* de 2 mL, para posterior análise.

Os extratos obtidos foram analisados por GC-MS (Focus GC, PolarisQ, Thermo) com o intuito de identificar os principais componentes e as principais famílias de compostos orgânicos presentes nas fases aquosas recolhidas no processo de carbonização hidrotérmica.

Para a análise por GC-MS as amostras (1 µL) correspondentes a cada ensaio de HTC foram injetadas a 270 °C. A separação realizou-se numa coluna DB-5 (30 m de comprimento, 0,25 mm de largura e 0,25 µm de espessura de filme). O fluxo do gás de arraste (hélio, 99,999%, Air Líquide) foi de 1 mL/min, a interface encontrava-se termostatizada a 270 °C e a fonte iónica foi mantida a 250 °C. A aquisição foi feita no modo varrimento contínuo e a identificação dos compostos orgânicos foi realizada através dos tempos de retenção e por comparação com espectros de massa das bibliotecas de referências (Nist, Wiley). Para além da identificação dos compostos, os espectros GC-MS permitiram a identificação do peso molecular correspondente, permitindo uma análise mais completa. Os cromatogramas obtidos encontram-se representados no Anexo.

2.2.5. Remediação da fase aquosa

As fases aquosas de HTC foram misturadas, de modo a ter uma única amostra. Esta mistura foi caracterizada quanto ao seu teor de compostos fenólicos totais, utilizando a metodologia descrita no ponto 2.2.4.2.

Os ensaios de adsorção em leito fixo com carvão ativado comercial em pó (Panreac, M= 12,01 g/mol, CAS: 7440-44-0) decorreram em modo contínuo, numa coluna de vidro com 13 cm de altura e 1 cm de diâmetro, variando a massa de carvão dentro da coluna (0.25 g e 0.50 g). Frações de 10 mL efluente tratado foram recolhidas continuamente a uma velocidade de 0,075 mL/min. Algodão foi utilizado como suporte na parte inferior da coluna para evitar que o adsorvente fosse arrastado. Cada fração recolhida foi analisada relativamente ao seu teor de compostos fenólicos totais (seção 2.2.4.2.), de forma a determinar a cinética de adsorção dos compostos fenólicos (equação 2.17).

$$C_t/C_0 = \frac{\text{Concentração final de compostos fenólicos totais}}{\text{Concentração inicial de compostos fenólicos totais}} \quad (\text{Eq. 2.17})$$

Considera-se que quando C_t/C_0 apresenta um valor de 0,10, atinge-se o ponto de rutura (*breakthrough point*), em que o adsorvente deixa de ter uma eficiência de remoção de cerca de 90 % e passa a deixar passar compostos fenólicos (neste ponto a concentração final de fenólicos corresponde a 10 % da concentração inicial). À medida que se recolhem as frações, a eficiência de remoção diminui, até se atingir o ponto de saturação do adsorvente (*exhaustion point*), onde C_t/C_0 é cerca de 0,95, isto é, a concentração final corresponde a 95 % da concentração inicial de compostos fenólicos (Gong *et al.*, 2015).

2.2.6. Tratamento estatístico dos resultados

Os resultados obtidos na caracterização dos produtos de HTC foram submetidos a tratamento estatístico através de análise de variância (*Analysis of Variance*, ANOVA), recorrendo ao *software* SPSS (IBM® SPSS® Statistics 23), utilizando o teste Tukey e um nível de confiança de 95 % ($\alpha = 0,05$). A análise de variância foi realizada de forma a verificar se existiam diferenças estatisticamente significativas entre médias.

Capítulo 3 - Resultados e Discussão

3.1. Carbonização tradicional

3.1.2. Caracterização das matérias-primas

3.1.2.1. Biomassa lenhocelulósica e resíduo lipídico

A biomassa lenhocelulósica residual que compreende resíduos da exploração florestal, resíduos da transformação de madeiras e materiais lenhocelulósicos em fim de vida, designada nesta dissertação como biomassa CMC, foi processada de forma adequada à produção de pellets pelo que já apresentava uma composição homogênea, e um diâmetro de partícula inferior a 5 mm.

Já o resíduo lipídico que consistiu numa mistura de óleos alimentares usados, recolhidos seletivamente e não filtrados, corresponde à tipologia de resíduos designados como “Óleos e gorduras alimentares” (Código 20 01 25 na Lista Europeia de Resíduos), apresenta uma composição muito heterogênea, compreendendo a mistura de óleos e gorduras alimentares não identificados e alguns resíduos alimentares de origem animal ou vegetal, numa proporção de cerca de 30% da massa total. Após homogeneização mecânica, estes resíduos alimentares e alguma água presente no resíduo dispersaram-se no óleo formando uma mistura emulsificada, pastosa, de cor creme/castanho claro e de odor característico.

O resíduo lipídico e a biomassa CMC são dois tipos diferentes de biomassa. Os principais componentes do resíduo lipídico são lípidos (gordura), proteínas, e hidratos de carbono (açúcares), enquanto os componentes maioritários da biomassa lenhocelulósica são celulose, hemicelulose e lenhina.

As matérias-primas foram caracterizadas relativamente à sua humidade, matéria volátil, teor de cinzas, teor de carbono fixo e poder calorífico superior (Tabela 3.1). O PCS não foi determinado experimentalmente, pelo que não foi submetido ao tratamento estatístico.

Tabela 3.1: Análise imediata e poder calorífico superior estimado para as duas matérias-primas utilizadas na carbonização tradicional.

Amostra	Humidade (% m/m, tq)	Matéria volátil (% m/m, bs)	Cinzas (% m/m, bs)	Carbono fixo (% m/m, bs)	PCS _{estimado} (MJ/kg,bs)
Resíduo lipídico	57,9 ± 0,2	94,4 ± 0,2	4,3 ± 0,1	1,3 ± 0,2	15,1
Biomassa CMC	11,0 ± 0,0	78,5 ± 2,0	4,4 ± 0,1	17,3 ± 1,6	18,3

➤ **Humidade**

Os teores de humidade da biomassa CMC e do resíduo lipídico foram, respetivamente, $11,0 \pm 0,0$ % e $57,9 \pm 0,2$ %. O teor de humidade da biomassa CMC foi idêntico aos teores de humidade, descritos na literatura para biomassa pré-seca e que rondam os 10% (Yang *et al.*, 2005). Este teor de humidade contabiliza a presença de água propriamente dita, mas também de quantidades variáveis de compostos voláteis (extrativos) que podem evaporar quando se determina o teor de humidade por secagem no forno, sendo posteriormente contabilizados como humidade da biomassa (Samuelsson *et al.*, 2006). O resíduo lipídico tem um conteúdo elevado de humidade, resultante da absorção de água presente nos alimentos e da decomposição térmica de componentes dos alimentos e dos óleos durante o processo de fritura. Alimentos como batatas, peixe ou carne apresentam teores de humidade elevado, no caso da batata pré-frita, 65,61%, que é parcialmente transferida para o óleo durante a fritura (Li *et al.*, 2019), podendo mesmo formar uma fase aquosa separada, quando atinge concentrações elevadas.

➤ **Matéria volátil**

A matéria volátil compreende todos os componentes que se volatilizam ou degradam entre 100 °C e cerca de 250 °C (Khan *et al.*, 2009). De acordo com os resultados obtidos o resíduo lipídico apresenta o maior conteúdo volátil, cerca de $94,4 \pm 0,2$ %, ao passo que a biomassa CMC apresenta $78,5 \pm 2,0$ %. De acordo com a literatura, valores médios de matéria volátil para biomassas lenhocelulósicas rondam os 75 % podendo apresentar valores mais baixos (cerca de 65 %) para resíduos agrícolas, ou mais elevados (de 85 % a 90 %) para resíduos de madeira (Yang *et al.*, 2005; García *et al.*, 2012). O valor de matéria volátil da biomassa CMC foi, portanto mais próximo dos valores estabelecidos na literatura para resíduos de madeira. Por outro lado, os óleos alimentares puros ou usados apresentam geralmente teores de matéria volátil relativamente elevados pois contêm uma fração significativa de compostos voláteis ou semi-voláteis e são suscetíveis à decomposição térmica a temperaturas relativamente baixas (Hong *et al.*, 2016). Por exemplo, de acordo com Kim e colaboradores, a matéria volátil de OAU de soja é cerca de 99,96 % em base húmida (Kim *et al.*, 2015). No caso dos OAU, o aquecimento do óleo é também responsável pela decomposição dos triglicéridos originando ácidos gordos livres e pela decomposição de componentes dos alimentos originando compostos de baixo a médio peso molecular, contribuindo assim para um aumento da matéria volátil relativamente aos valores já elevados dos óleos puros. Os OAU exibem um alto valor de ácidos gordos livres, sendo registados valores de acidez na ordem dos 215,2 mg KOH/g, por exemplo para OAU proveniente de fritura recolhido em restaurantes (Tan *et al.*, 2015a). No caso do resíduo lipídico utilizado neste trabalho, o índice de acidez determinado foi de $69,1 \pm 1,3$ mg KOH/g, o que justifica a sua inadequação para a produção de biodiesel e o seu elevado teor de matéria volátil.

➤ Cinzas

O resíduo lipídico apresentou um teor de cinzas de $4,3 \pm 0,1$ %, semelhante ao registado para a biomassa CMC, que foi de $4,2 \pm 0,4$ %. Os valores típicos para o teor de cinzas da biomassa situam-se num intervalo relativamente amplo entre 5 % para biomassa lenhocelulósica e 20 % para resíduos agrícolas (Gomez-Martin *et al.*, 2018). Lu e colaboradores caracterizaram um OAU e registaram teores de cinzas de 0,03 % inferiores aos obtidos com o resíduo lipídico nesta dissertação (Lu *et al.*, 2017). Esta diferença deve-se à presença de resíduos não lipídicos de alimentos de origem vegetal ou animal que foram fritos no óleo e que apresentam geralmente teores de cinzas bastante superiores. Por exemplo, Berge e colaboradores caracterizaram resíduos de diversos alimentos, tendo encontrado teores de cinzas da ordem dos 5 % (Berge *et al.*, 2015), um valor semelhante ao encontrado para o resíduo lipídico utilizado nesta dissertação.

➤ Carbono fixo

O valor do carbono fixo de biomassas lenhocelulósicas situa-se tipicamente na gama de 7 % a 20 % (Yang *et al.*, 2005). O valor de $17,3 \pm 1,6$ % obtido para a biomassa CMC, situou-se na parte superior desta gama o que favorece as características combustíveis desta matéria-prima. O valor de carbono fixo obtido para o resíduo lipídico foi de $1,3 \pm 0,2$ %, o que é consideravelmente inferior ao registado para a biomassa CMC, mas expectável tendo em conta os teores de matéria volátil destas duas matérias-primas (Viana *et al.*, 2012).

➤ Poder calorífico superior (PCS)

O poder calorífico superior das matérias-primas foi calculado de acordo com a equação proposta por Parikh e colaboradores, que destaca a influência do carbono fixo nesta propriedade (Parikh *et al.*, 2005). Assim, a biomassa CMC foi a matéria-prima que apresentou melhor conteúdo energético, estimado em cerca de 18,3 MJ/kg, enquanto para o resíduo lipídico o valor obtido foi de 15,1 MJ/kg. Os valores experimentais registados na literatura para poder calorífico dos materiais derivados da biomassa variaram entre 5,63 MJ/kg para resíduos sólidos urbanos e 21,78 MJ/kg para madeira e casca de pinheiro (Nhuchhen & Salam, 2012).

➤ Gordura, proteína e hidratos de carbono totais

Para além da análise imediata, o resíduo lipídico foi ainda caracterizado relativamente ao seu teor de gordura (lípidos), de proteína e de hidratos de carbono totais. Os resultados obtidos encontram-se representados na figura 3.1.

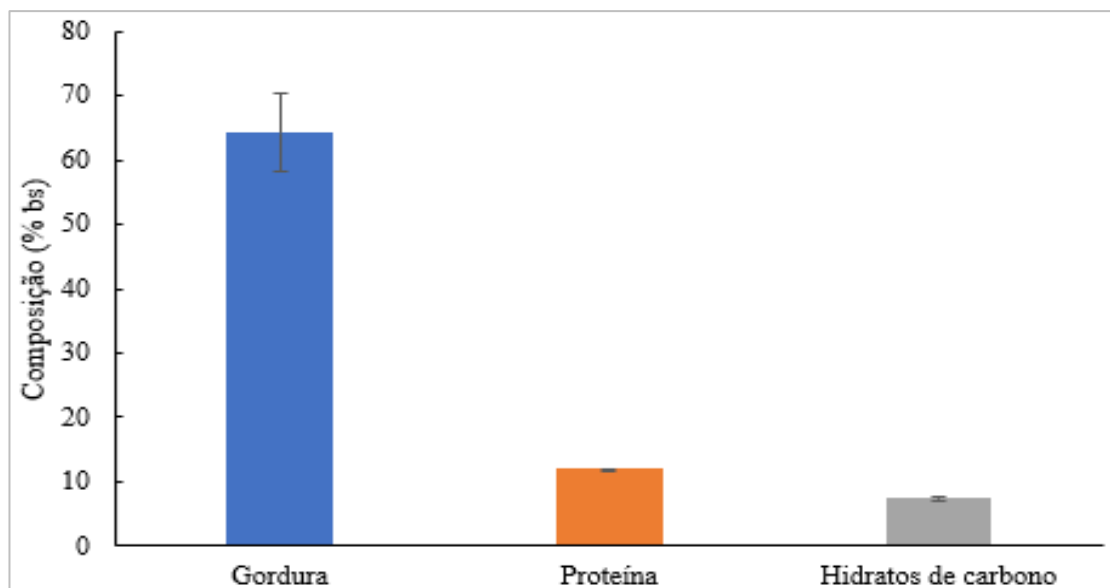


Figura 3.1: Caraterização quanto ao teor de gordura (lípidos), proteína e hidratos de carbono do resíduo lipídico (resultados em base seca).

A caraterização do resíduo lipídico quanto ao teor de gordura, proteína e hidratos de carbono, revela que cerca de $64,0 \pm 6,1$ % desta matéria-prima corresponde a lípidos, um valor plausível para um material derivado do processo de valorização de OAU. Quanto ao teor de proteína, o valor obtido foi de $11,8 \pm 0,2$ %, o que sugere que este óleo foi utilizado na fritura de alimentos de origem animal como carne ou peixe. Li e colaboradores, obtiveram uma percentagem de $2,12 \pm 0,17$ %, de proteína para uma mistura resultante da incorporação de 50% de OAU em resíduos alimentares provenientes de cantinas escolares, constituindo sobras das refeições (Li *et al.*, 2018). O teor de hidratos de carbono totais foi de $7,4 \pm 0,4$ % para o resíduo lipídico o que indica que os resíduos alimentares emulsificados são predominantemente de origem vegetal. Esta caraterística é coerente com a observação visual da amostra tal como recebida, que permitiu identificar a presença de resíduos vegetais como pedaços de batatas ou de cebolas, que contribuem essencialmente para o teor de hidratos de carbono e menos para os teores de proteína ou lípidos.

3.1.2.2. Misturas de biomassa lenhocelulósica e resíduo lipídico

As duas matérias-primas já referidas, foram misturadas em diferentes proporções, sendo as amostras resultantes caraterizadas relativamente à sua análise imediata e poder calorífico (Tabela 3.2).

Tabela 3.2: Valores médios e respectivos desvios-padrão da análise imediata e poder calorífico superior estimado para as misturas produzidas com a biomassa CMC e o resíduo lipídico.

Amostra	Humidade (% m/m, tq)	Matéria volátil (% m/m, bs)	Cinzas (% m/m, bs)	Carbono fixo (% m/m, bs)	PCS _{estimado} (MJ/kg, bs)
0 % inc	11,0 ± 0,0 ^c	78,5 ± 1,2 ^a	4,2 ± 0,4 ^c	17,3 ± 1,6 ^a	18,3 ± 0,4 ^a
10 % inc	10,7 ± 0,3 ^c	72,3 ± 1,8 ^{b c}	12,0 ± 0,7 ^b	15,8 ± 1,2 ^{a b}	16,8 ± 0,2 ^b
20 % inc	12,1 ± 0,3 ^b	75,1 ± 1,1 ^{a b c}	11,2 ± 0,2 ^b	13,7 ± 1,0 ^{a b}	16,5 ± 0,2 ^b
30 % inc	12,8 ± 0,1 ^b	72,1 ± 1,8 ^c	15,5 ± 1,4 ^a	12,4 ± 2,0 ^b	15,5 ± 0,5 ^c
40 % inc	17,3 ± 0,5 ^a	75,9 ± 1,1 ^{a b}	11,9 ± 1,0 ^b	12,2 ± 0,3 ^b	16,1 ± 0,2 ^{c b}

Nota: Valores classificados com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças estatisticamente significativas ($p \leq 0,05$).

➤ Humidade

Verificou-se que o teor de humidade aumentou com o aumento da percentagem de incorporação, tendo-se verificado diferenças estatisticamente significativas entre algumas das taxas de incorporação consideradas. Os valores obtidos variaram entre 10,7 ± 0,3 % a 17,3 ± 0,5 %, mas não se observou uma correlação linear muito forte com a taxa de incorporação do resíduo lipídico. Observa-se uma tendência para o aumento do teor de humidade da mistura quando se adiciona o resíduo lipídico, o que é expectável pois este resíduo apresentou um teor de humidade superior ao da biomassa CMC. No entanto, não se observaram diferenças significativas entre as percentagens de incorporação de 0 % e 10 % ou de 20 % e 30 %, o que pode ser uma consequência de alguma heterogeneidade deste resíduo, bem como de alguma volatilização de água durante o processo de homogeneização da mistura. O resíduo lipídico bem como as misturas de incorporação mais elevada, não seriam recomendados para uso em caldeiras de biomassa, porque o seu alto nível de humidade implica um menor poder calorífico e menor rendimento energético do biocombustível (García *et al.*, 2012). Ademais, o elevado teor de água agrava os custos associados à logística de recolha e transporte e contribui para aumentar os riscos de deterioração biológica, pelo que os processos de pré-tratamento termoquímico (torrefação, carbonização seca, carbonização hidrotérmica), poderão representar uma forma de aumentar a densidade, homogeneidade e hidrofobicidade destas misturas de resíduos (Chen *et al.*, 2015).

➤ **Matéria volátil**

Não se observou uma correlação linear entre a percentagem de incorporação do resíduo lipídico e o teor de matéria volátil das misturas. Em particular não se observam diferenças significativas entre os teores de matéria volátil das misturas com percentagens de incorporação de 0 %, 20 % e 40 % bem como das misturas com percentagens de incorporação de 10 %, 20 % e 30 %. Esta observação sugere que o estado emulsificado do resíduo lipídico acarreta alguma heterogeneidade que se reflete numa variabilidade da matéria volátil das misturas que não é relacionável com a percentagem de incorporação deste resíduo. Por outro lado, dado o elevado teor de matéria volátil do resíduo lipídico seria de esperar um aumento do teor de matéria volátil das misturas com o aumento da percentagem de incorporação do resíduo lipídico, de forma análoga ao que se observou para o teor de humidade. Os resultados obtidos sugerem que as interações entre a biomassa e o resíduo lipídico, podem inibir a libertação dos componentes voláteis e semi-voláteis, influenciando assim o teor de matéria volátil (Chen *et al.*, 2014).

➤ **Cinzas**

Quanto ao teor de cinzas, a incorporação do resíduo lipídico teve um impacto negativo neste parâmetro observando-se que os teores de cinzas de todas as misturas obtidas com incorporação do resíduo lipídico foram significativamente superiores ao o teor de cinzas da biomassa CMC, o que poderá prejudicar a qualidade do combustível obtido por carbonização destas misturas. O teor de cinzas é fortemente influenciado pela composição e origem da biomassa (Molino *et al.*, 2014). Trata-se de um dos parâmetros mais relevantes para avaliar o potencial uso de uma biomassa como matéria prima para a produção de biocombustível, devido aos problemas de aglomeração de cinzas dentro do reator, formação de depósitos, corrosão, incrustações e problemas nas emissões. Ainda, um alto conteúdo mineral reduz o poder calorífico do biocombustível e requer gastos acrescidos devido à necessidade de uso de sistemas de remoção (Gomez-Martin *et al.*, 2018).

➤ **Carbono fixo**

As amostras de mistura de biomassa com o resíduo lipídico apresentaram um teor de carbono fixo inferior ao da biomassa CMC como resultado do aumento significativo do teor de cinzas das misturas relativamente à biomassa CMC sem que se observassem alterações da mesma ordem nos restantes parâmetros da composição imediata (humidade e matéria volátil). Os valores de carbono fixo variaram entre os $17,3 \pm 1,6$ % e os $12,2 \pm 0,3$ %, correspondendo às amostras com 0 % e 40 % de incorporação e é mesmo possível observar uma correlação negativa entre este parâmetro e a percentagem de incorporação do resíduo lipídico.

➤ Poder calorífico superior (PCS)

O poder calorífico superior (PCS) foi estimado com recurso a uma equação que apresenta um coeficiente positivo elevado para o carbono fixo (Parikh *et al.*, 2005), pelo que é o carbono fixo que tem maior impacto neste parâmetro. Assim como verificado no carbono fixo, a biomassa com 0 % de incorporação do resíduo lipídico apresentou o poder calorífico superior mais elevado, cerca de 18,4 MJ/kg, e apresentou diferenças estatisticamente significativas com o poder calorífico das misturas com outras percentagens de incorporação. De modo geral, os valores estimados de PCS situam-se na gama dos encontrados na literatura, para biomassas lenhocelulósicas (na ordem dos 21 MJ/kg, e para resíduos sólidos urbanos, de cerca de 5 MJ/kg (Nhuchhen & Salam, 2012).

Resumindo, verificou-se que as incorporações do resíduo lipídico à biomassa CMC não representaram uma melhoria na sua composição imediata, face à biomassa pura. No entanto, a incorporação do resíduo lipídico representa uma forma de aplicação deste resíduo, que tendencialmente é depositado em aterro, devido às suas características menos apelativas.

De forma a avaliar o comportamento destas misturas em condições de conversão termoquímica, estas foram sujeitas a ensaios de carbonização utilizando a metodologia de superfície de resposta como método de otimização do processo.

3.1.3. Metodologia de Superfície de Resposta (RSM)

A RSM foi utilizada na otimização das condições de carbonização, de forma a avaliar o efeito de vários parâmetros (temperatura de carbonização, tempo de reação e percentagem de incorporação do resíduo lipídico), no rendimento do processo e na qualidade final do biocombustível produzido.

Pretendeu-se avaliar a influência da temperatura na gama de 250 °C a 350 °C, o tempo de reação na gama de 15 min a 60 min e a percentagem de incorporação do resíduo lipídico na gama de 0 % a 40 %. O teste de todas as combinações possíveis entre estes três parâmetros nas gamas de variação consideradas conduziria a um número muito elevado de ensaios, e um número equivalente de determinações analíticas para caracterização dos biocarvões. A metodologia de superfície de resposta constitui uma ferramenta estatística que permite reduzir o número de ensaios experimentais, envolvendo as variáveis a testar, e nas gamas de interesse, assegurando, no entanto, que os resultados obtidos permitem conhecer a influência destas variáveis nas respostas testadas.

Na figura 3.2 encontram-se representadas as amostras originais e os biocarvões correspondentes, obtidos por torrefação e carbonização a baixa temperatura, nas condições experimentais definidas pela metodologia de superfície de resposta.



Figura 3.2: Representação dos biocarvões obtidos com: A- Biomassa CMC triturada (0 % inc.); B - 10 % inc.; C – 20%inc.; D – 30% inc.; E – 40% inc. ¹ e ² representam as réplicas dos ensaios.

Relativamente ao aspeto final dos biocarvões, é de notar o escurecimento e uniformização com o aumento da temperatura de operação e do tempo de residência, o que reflete a extensão da decomposição das matérias-primas e formação de novas estruturas carbonosas. De modo geral, a temperatura acaba por ser o parâmetro mais significativo, verificando-se um escurecimento acentuado e uma diminuição da tenacidade (maior moabilidade) das amostras com o seu aumento, para qualquer tempo de residência.

As respostas analisadas nesta abordagem metodológica foram o rendimento mássico, a composição imediata e o poder calorífico dos biocarvões obtidos nas diferentes condições testadas (Tabela 3.3).

De acordo com os resultados obtidos são propostas equações que descrevem a influência das variáveis nas respostas medidas, na gama testada para cada variável (Tabela 3.4)

Tabela 3.3: Rendimento mássico, análise imediata e poder calorífico dos biocarvões obtidos com a carbonização tradicional.

Ensaio	Variável A	Variável B	Variável C	Resposta 1	Resposta 2	Resposta 3	Resposta 4	Resposta 5	Resposta 6
	Incorporação (%)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Rendimento mássico (%)	Humidade (%)	Matéria volátil (% bs)	Cinzas (% bs)	Carbono fixo (% bs)	PCS _{estimado} (MJ/kg)
1	10	15	250	88,2	2,2	75,3	10,7	15,0	16,8
2	40	60	250	65,4	1,2	72,7	10,9	16,8	17,1
3	10	15	250	88,1	2,3	76,2	11,2	12,9	16,3
4	30	30	350	44,7	0,9	39,9	30,5	30,9	16,9
5	0	30	300	72,3	1,2	65,6	9,1	26,9	19,7
6	20	60	350	38,9	1,0	36,3	21,4	41,9	20,4
7	40	30	250	68,9	3,8	75,2	10,2	14,1	16,7
8	30	30	350	44,7	0,9	40,6	30,3	30,1	16,7
9	0	60	350	38,7	1,4	39,2	10,5	50,2	23,7
10	0	30	350	44,2	0,4	41,8	9,7	48,1	23,5
11	0	60	250	82,1	1,1	71,8	6,5	22,6	19,0
12	0	30	300	76,3	1,1	69,4	8,8	21,2	19,0
13	40	15	300	69,9	2,8	78,9	9,8	11,2	16,2
14	20	45	300	59,8	1,1	57,5	19,8	21,7	16,6
15	40	60	350	33,1	2,8	37,8	21,8	39,5	19,4
16	20	45	300	59,9	1,3	63,2	14,5	22,3	17,6
17	20	60	300	59,9	1,5	55,2	18,9	26,9	17,8
18	40	15	300	73,0	2,7	74,4	13,0	11,7	15,8
19	0	45	250	81,5	1,2	72,0	5,1	22,9	19,7
20	10	15	350	58,3	1,8	64,3	11,6	23,7	18,2
21	20	45	250	75,4	1,1	68,6	12,7	17,9	17,1
22	20	45	300	59,7	1,4	61,0	17,8	21,2	17,0
23	20	45	300	60,0	1,2	62,7	14,5	23,4	17,8
24	0	30	250	84,4	1,0	75,8	7,4	17,6	17,7
25	30	30	300	64,3	1,3	64,9	21,1	14,0	14,9

Tabela 3.4: Equações geradas pela RSM correspondente ao rendimento mássico, matéria volátil, cinzas, carbono fixo e PCS estimado.

Respostas (% m/m, bs)	Equações	R ²	R ² ajustado	R ² previsto	Precisão adequada	<i>Lack of fit</i>
Rendimento mássico	$= -7,54612 - 1,19806 \times A - 0,472459 \times B + 1,00184 \times C + 0,003118 \times AC$ $- 0,002151 \times BC + 0,010214 \times B^2 - 0,002188 \times C^2$	0,9899	0,9857	0,9802	50,6651	N.S.
Matéria volátil	$= -116,39587 - 0,172378 \times B + 1,54846 \times C - 0,003475 \times BC + 0,011927 \times B^2$ $- 0,002854 \times C^2$	0,9453	0,9309	0,8857	24,0448	N.S.
Cinzas	$= -8,95317 - 0,204273 \times A + 0,447041 \times B + 0,029794 \times C + 0,003243 \times AC$ $- 0,013725 \times A^2 - 0,005436 \times B^2$	0,8506	0,8008	0,7070	12,3677	N.S.
Carbono fixo	$= 175,84122 + 0,088024 \times A - 0,217029 \times B - 1,23236 \times C - 0,001991 \times AC$ $- +0,002800 \times BC + 0,007274 \times A^2 - 0,004615 \times B^2$ $+ 0,002273 \times C^2$	0,9576	0,9364	0,8651	25,6039	N.S.
PCS _{estimado} (MJ/kg)	$= 36,02277 + 0,023669 \times A - 0,094385 \times B - 0,141875 \times C - 0,000884 \times AC$ $+ 0,003924 \times A^2 + 0,000275 \times C^2$	0,9309	0,9024	0,8440	23,3666	N.S.

N.S. – Não significativo.

O teor de humidade não apresentou correlação com as variáveis estudadas pelo que esta resposta não foi incluída na construção do modelo. O teor de humidade dos biocarvões variou entre 0,4 %, e 3,8 %, tendo-se considerado esta quantidade residual, resultante do re-equilíbrio dos biocarvões com a humidade ambiente representando a humidade intrínseca do biocarvão (Nobre *et al.*, 2015). A diminuição do teor de humidade face às matérias-primas, representa uma vantagem para os biocarvões produzidos, pois está relacionada com a hidrofobicidade do biocombustível que, ao aumentar, evita fenómenos de biodegradabilidade (Correia *et al.*, 2017).

Dos modelos cujo ajuste à resposta foi testado (linear, interação de dois fatores (2FI), polinomial quadrático e cúbico), selecionou-se o modelo quadrático por apresentar o coeficiente de correlação mais elevado.

Ao modelo quadrático sugerido pela RSM (algoritmo I-optimal) foram retirados os termos não significativos. Em particular, retiraram-se os termos com $p > 0,1$ (exceto aqueles que suportam o modelo, ou seja, termos lineares não significativos (ex. variável A), mas com quadráticos significativos (ex. variável A²)). Desta operação resultou uma equação reduzida para cada resposta, que descreve o ajuste aos dados experimentais, e cujos termos significativos para o modelo se encontram descritos, como referido atrás, na tabela 3.4.

Para todas as respostas (rendimento mássico, matéria volátil, cinzas, carbono fixo e PCS_{estimado}), o R², R² ajustado e R² previsto são elevados e a diferença entre R² ajustado e o R² previsto é inferior a 0,2.

A precisão adequada apresenta valores bastante superiores a 4, que é o valor mínimo desejado e o *lack of fit* não é significativo. Estes valores indicam ter sido atingido um bom ajuste do modelo aos dados experimentais, e justificam a adequação do modelo proposto para a previsão de resultados nas gamas consideradas.

3.1.3.1. Rendimento mássico

O rendimento mássico do processo de carbonização foi significativamente afetado pela percentagem de incorporação (A), pelo tempo de reação (B), pela temperatura de carbonização (C), pelas interações AC e BC e pelos termos quadráticos B² e C². A figura 3.3 demonstra o efeito da percentagem de incorporação do resíduo lipídico e da temperatura e o efeito do tempo e da temperatura no rendimento de conversão da biomassa e das diferentes misturas em biocarvões.

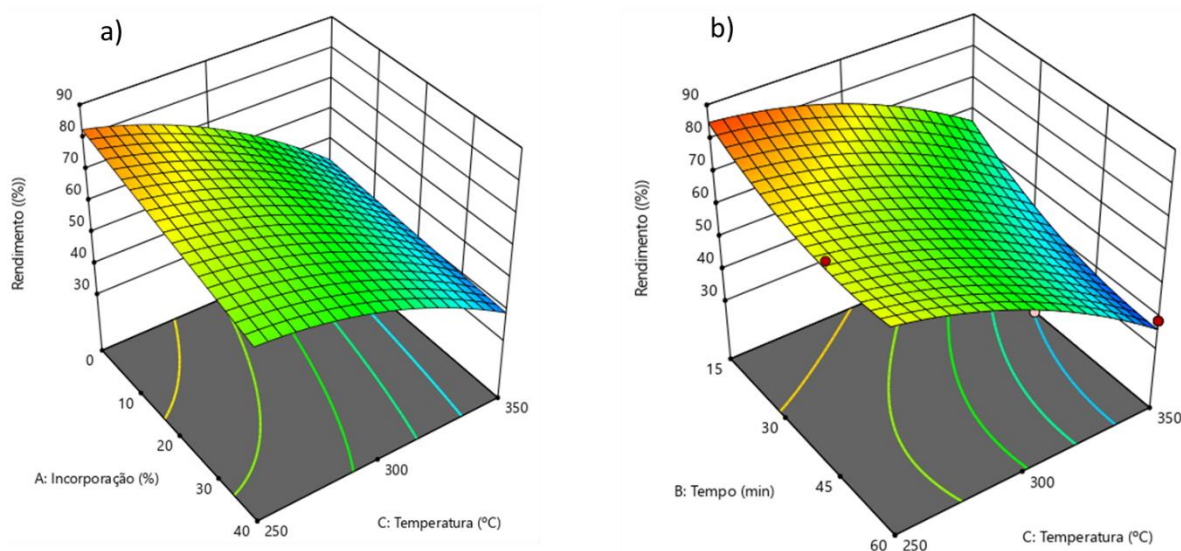


Figura 3.3: Superfície de resposta relativa ao rendimento mássico da carbonização tradicional. a) Rendimento em função da percentagem de incorporação e temperatura; b) Rendimento em função do tempo e da temperatura.

Das experiências realizadas, o menor rendimento (33,1 %) foi obtido para a mistura com 40 % de incorporação, 60 minutos de reação e temperatura de 350 °C, revelando assim um efeito negativo da temperatura, do tempo de reação e da percentagem de incorporação no rendimento mássico de conversão. Mais de metade do resíduo lipídico é composto por água ($57,9 \pm 0,2$ %) que é libertada sob a forma de vapor durante o processo de carbonização, provocando, portanto, uma grande perda de massa e consequente diminuição do rendimento (Weber & Quicker, 2018).

Quanto à temperatura, o seu aumento leva a uma diminuição do rendimento, uma vez que a estrutura da biomassa sofre uma degradação mais extensa quando exposta a temperaturas mais elevadas. As hemiceluloses são decompostas entre 220-315 °C, a celulose entre 315-400 °C e a lenhina é degradada num intervalo mais amplo, entre 160-900 °C. Estes perfis de degradação conjugados com as temperaturas aplicadas neste trabalho justificam as maiores perdas de massa nas temperaturas de processo mais elevadas (Chen *et al.*, 2015). O mesmo impacto da temperatura foi verificado por Liang e colaboradores, ao estudarem a torrefação de tronco, cascas e tocos de abeto da Noruega. Estes autores verificaram que com o aumento da temperatura de torrefação, ocorreram perdas de massa significativas para as três amostras de biomassa estudadas, relacionadas sobretudo com a decomposição das hemiceluloses (Liang *et al.*, 2017).

O tempo de residência também tem um efeito negativo no rendimento mássico de conversão, pois permite que as reações de evaporação, desvolatilização e carbonização efetiva, responsáveis pela perda de massa, ocorram mais extensamente. O aumento quer da temperatura quer do tempo de reação de processos termoquímicos aumenta a sua severidade, e portanto, aumenta a degradação das matérias-primas (Zhang *et al.*, 2018a).

3.1.3.2. Análise imediata

Nesta seção discutem-se os resultados obtidos para a matéria volátil, cinzas e carbono fixo dos biocarvões obtidos através do desenho experimental (tabela 3.3) relacionando-os com as variáveis utilizadas na metodologia de superfície de resposta.

➤ Matéria volátil

A matéria volátil dos biocarvões é significativamente afetada pelas variáveis tempo (B) e temperatura (C), pela interação BC e pelos termos quadráticos B^2 e C^2 (figura 3.4).

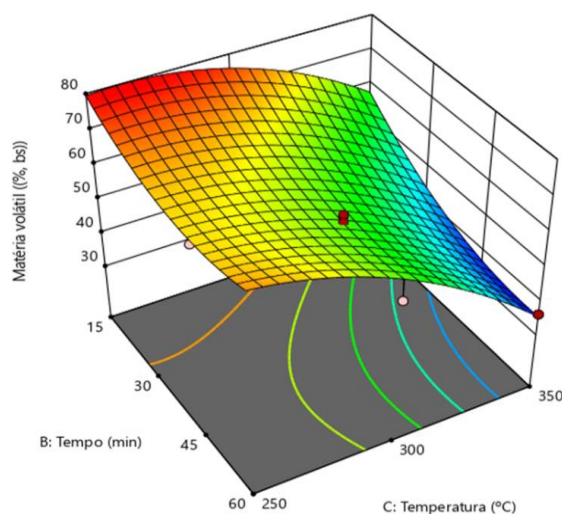


Figura 3.4: Superfície de resposta relativa à matéria volátil obtida dos biocarvões em função do tempo e da temperatura.

A matéria volátil representa o vapor condensável e os gases permanentes libertados da biomassa quando esta é aquecida (Cai *et al.*, 2017). Portanto, a diminuição da percentagem de matéria volátil com o aumento do tempo e da temperatura é explicada pelo fato de com o aumento destes parâmetros ocorrer maior libertação de compostos de baixo peso molecular presentes na matéria-prima ou formados durante a sua decomposição termoquímica.

A matéria volátil de biocarvões situa-se tipicamente no intervalo entre 40-85 % (Chen *et al.*, 2015). No presente estudo, os valores mais baixos de matéria volátil ocorreram para 60 minutos e 350 °C, ou seja, condições de conversão mais severas.

➤ Cinzas

O teor de cinzas dos biocarvões foi significativamente afetado pela percentagem de incorporação (A), tempo (B) e temperatura (C), a interação AC e os termos quadráticos. A^2 e B^2 (figura 3.5).

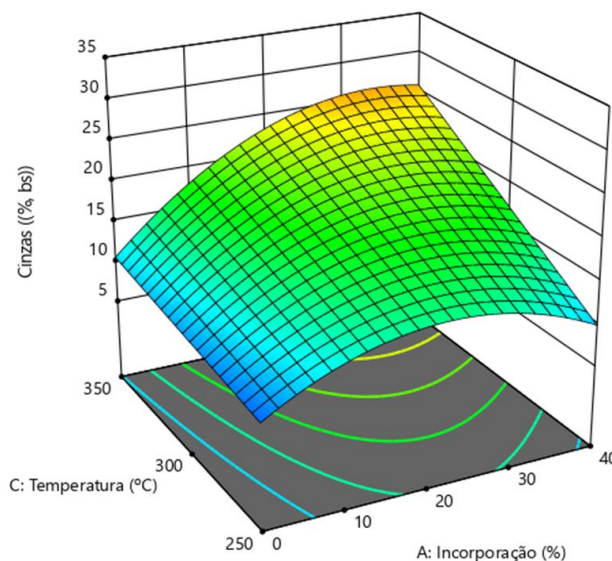


Figura 3.5: Superfície de resposta relativa ao teor de cinzas dos biocarvões em função da percentagem de incorporação e da temperatura.

O aumento da temperatura de carbonização provocou um aumento do teor de cinzas dos biocarvões, pois a decomposição e desvolatilização da componente orgânica de biomassa provoca um aumento da fração inorgânica, por efeito de concentração (Bilgic *et al.*, 2016). O aumento da temperatura e do tempo de residência utilizados na decomposição térmica de biomassa de *Arundo donax* e *Phoenix canariensis* provocou um aumento do conteúdo inorgânico dos carvões formados, sobretudo para temperaturas superiores a 300 °C (Correia *et al.*, 2017).

Neste trabalho, o biocarvão com maior teor de cinzas (cerca de 30 %) foi obtido a 350 °C, com um tempo de residência de 30 minutos e incorporação de 30 %. A biomassa aditivada com o resíduo lipídico apresentou um teor de cinzas elevado o que refletiu nos biocarvões.

O teor de cinzas registado na literatura para biocarvões obtidos a partir de biomassa lenhosa é normalmente inferior a 3 % (Proskurina *et al.*, 2017). Os teores de cinzas obtidos com a carbonização tradicional para as amostras neste trabalho, encontram-se muito acima dos registrados na literatura para biomassas, pois este tipo de biomassa residual que constitui um resíduo em fim de vida, resulta de vários processamentos, adquirindo impurezas, como componentes minerais. Teores de cinzas elevados causam problemas de ignição e combustão do biocarvão, possibilitando a formação de depósitos, incrustações e aglomerações nas caldeiras, sendo, portanto, indicadores da má qualidade de um biocombustível (Saidur *et al.*, 2011).

➤ Carbono fixo

O carbono fixo das amostras em estudo é significativamente afetado pelas variáveis, percentagem de incorporação (A), tempo (B) e temperatura (C), pela interação AC e BC e pelos termos quadráticos A^2 , B^2 e C^2 (figura 3.6).

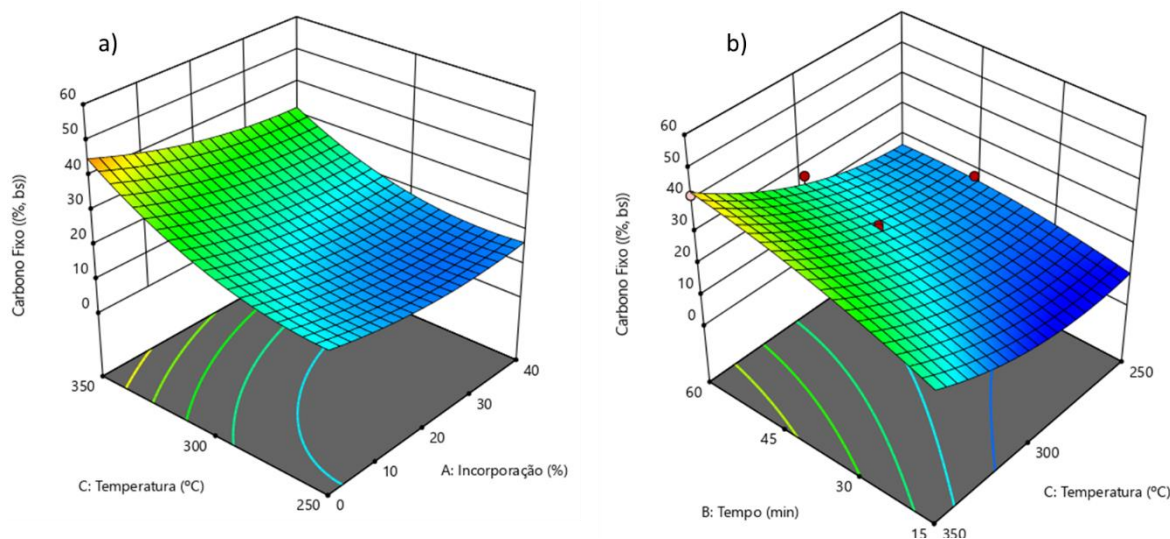


Figura 3.6: Superfície de resposta relativa ao teor de carbono fixo dos biocarvões. a) Carbono fixo em função da percentagem de incorporação e temperatura; b) Carbono fixo em função do tempo e da temperatura.

O teor de carbono fixo dos biocarvões variou entre 11,2 % e 50,2 %, valores próximos aos apresentados por biocarvões de biomassa de pinho, que se situaram entre 14 e 41 % (Chen *et al.*, 2015). Os teores de carbono fixo nos biocarvões são mais elevados do que nas matérias-primas, devido à perda de humidade e matéria volátil, originando um efeito de concentração (Chen *et al.*, 2013).

No presente estudo constatou-se que o tempo e a temperatura tiveram um efeito bastante positivo no teor de carbono fixo, notando-se o seu aumento com o aumento destas variáveis. No que diz respeito à percentagem de incorporação, verificou-se o efeito contrário, o teor de carbono fixo diminuiu com o aumento da percentagem de incorporação do resíduo lipídico à biomassa CMC. Este comportamento foi inverso do observado para o teor de matéria volátil pois uma resposta é complementar da outra.

O maior teor de carbono fixo (cerca de 50,2 %) foi obtido para o biocarvão produzido apenas com biomassa CMC (0 % de incorporação), durante 60 minutos a 350°C, expondo claramente o efeito destas três variáveis.

3.1.3.3. Poder calorífico superior

A figura 3.7 representa o efeito das variáveis estudadas tendo em conta PCS_{estimado} como resposta. Verificou-se que a percentagem de incorporação (A), tempo (B) e temperatura (C), interação AC e termos quadráticos A^2 e C^2 são significativos na determinação do PCS_{estimado} .

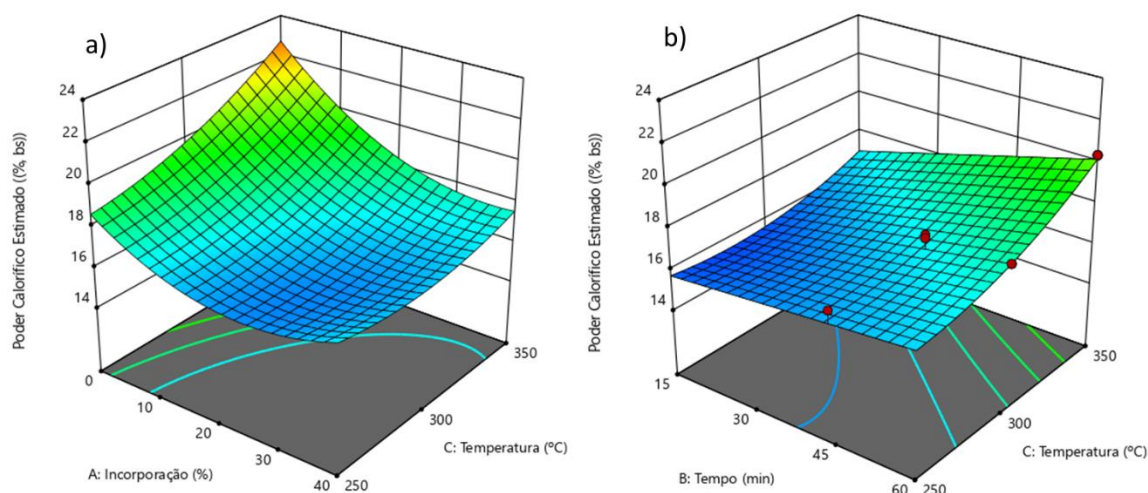


Figura 3.7: Superfície de resposta relativa ao PCS estimado dos biocarvões. a) PCS em função da percentagem de incorporação e temperatura; b) PCS em função do tempo e da temperatura.

O carbono fixo e a matéria volátil são variáveis que apresentam uma correlação positiva com o conteúdo energético de um combustível (Parikh *et al.*, 2005). Assim, as variáveis que apresentaram uma correlação positiva com o carbono fixo, (tempo e temperatura) estão positivamente correlacionadas com o PCS. O valor máximo de PCS situou-se em 23,7 MJ/kg e foi obtido para o biocarvão produzido a 350 °C durante 60 minutos a partir da amostra de biomassa CMC, ou seja, sem incorporação de resíduo lipídico. Uma relação semelhante entre os parâmetros da composição imediata e o PCS foi observada para lascas de madeira de pinho e resíduos da exploração madeireira (Phanphanich & Mani, 2011). Cordero e colaboradores determinaram para serradura de pinheiro carbonizada a 350 °C um PCS de 26,68 MJ/kg, um valor ligeiramente superior ao obtido para o carvão produzido a partir de biomassa CMC, dado que a serradura, proveniente do tronco, tem uma maior componente da fração lenhosa do pinheiro, logo um maior conteúdo energético (Cordero *et al.*, 2001).

3.1.3.2. Otimização das condições de torrefação e carbonização a baixa temperatura

De acordo com os resultados obtidos com a caracterização dos biocarvões foi possível afirmar que a melhor matéria-prima para produzir biocarvões por carbonização tradicional seria a biomassa CMC (0 % de incorporação), devido ao incremento do teor de cinzas e à redução do PCS que se verificou quando foi misturado com resíduo lipídico. No entanto, foi um dos objetivos da dissertação, encontrar formas de valorização energética deste resíduo, pelo que se poderia considerar a sua incorporação em percentagens inferiores a 10 % para minimizar os efeitos negativos da sua presença, mas permitir uma via de valorização alternativa à sua deposição em aterro.

De forma a ter um melhor aproveitamento dos recursos, o rendimento mássico teve uma importância média (3 na escala de 1-5), assim como a matéria volátil, por não apresentar um efeito tão linear nas características do combustível (Parikh *et al.*, 2005). O teor de cinzas foi minimizado, tendo atribuído um peso máximo de 5 na escala de 1-5, devido aos problemas que este representa na combustão e outras formas de produção de energia quando encontrado em elevadas quantidades (Gomez-Martin *et al.*, 2018). O carbono fixo e o PCS estimado, por serem características com efeito positivo na qualidade de um combustível (Parikh *et al.*, 2005), foram maximizados, tendo atribuído um peso de 4 ao carbono fixo e 5 ao PCS, na escala de 1 a 5.

Portanto, para a produção de um biocarvão a partir de misturas de biomassa lenhocelulósica e resíduo resultante da filtração de OAU, com propriedades combustíveis melhoradas, a amostra mais promissora corresponde a cerca de 4,3 % de incorporação, utilizando uma temperatura de carbonização de 337,5 °C com um tempo de residência de 60 minutos. Para esta matéria-prima e estas condições experimentais, o modelo prevê a obtenção de um biocarvão com 45,6% de rendimento mássico, 43,4 % de matéria volátil, 11,9 % de cinzas, 43,6 % de carbono fixo e 22,3 M/kg de PCS.

Pode-se verificar que o teor de cinzas foi a variável mais afetada pela incorporação do resíduo lipídico, atingindo valores bastante superiores aos descritos na literatura para lascas de madeira de pinheiro (Rudolfsson *et al.*, 2017) ou biomassa de pinheiro torrefeita (Rodrigues *et al.*, 2018). A percentagem de cinzas que se registou nos biocarvões produzidos a partir de misturas de biomassa CMC com resíduos lipídicos, foi mesmo superior ao máximo tolerado em biocombustíveis sólidos, nomeadamente *pellets* (2 % em base seca), pela norma europeia BS EN ISO 17225-2:2014, o que limita o seu uso como aditivo destes biocombustíveis.

Tal como referido anteriormente, teores elevados de cinzas permitem a formação de depósitos, aglomerações e incrustações em fornalhas e caldeiras são fenómenos problemáticos que reduzem o tempo de vida dos equipamentos e que podem também dar origem a questões de eficiência de conversão (Kambo & Dutta, 2015; Gomez-Martin *et al.*, 2018).

Dado ao aumento da componente mineral relacionado com a incorporação deste resíduo lipídico, surgiu a necessidade de estudar outros tratamentos termoquímicos, que possam originar produtos com propriedades mais adequadas à valorização energética, como é o caso da carbonização hidrotérmica.

A carbonização hidrotérmica pode permitir uma diminuição do conteúdo mineral dos produtos formados através da sua dissolução na água, aumentando a estrutura carbonosa e diminuindo o teor de oxigénio do produto durante a reação (Kambo & Dutta, 2015; Gao *et al.*, 2016; Fang *et al.*, 2018; Nakason *et al.*, 2018).

3.2. Carbonização Hidrotérmica

Nos ensaios de carbonização hidrotérmica (HTC) foram selecionadas as misturas de biomassa CMC com 20 % e 40 % de incorporação de resíduo lipídico por corresponderem a percentagens relativamente elevadas de adição deste resíduo, que apresentaram resultados desfavoráveis em carbonização tradicional. Por outro lado, decidiu-se também testar o processo de carbonização hidrotérmica em biomassas residuais de origem florestal. Selecionaram-se folhas de eucalipto e casca de pinheiro por serem matérias-primas abundantes no território nacional e que constituem resíduos no contexto da exploração da madeira de pinheiro ou de eucalipto (Nunes *et al.*, 2016).

3.2.1. Caraterização das matérias-primas

3.2.1.1. Análise imediata

As matérias-primas selecionadas para o estudo de HTC foram submetidas a análise imediata e os resultados são apresentados na tabela 3.5.

Tabela 3.5: Composição imediata das matérias-primas utilizadas nos ensaios de carbonização hidrotérmica.

Amostra	Humidade (% m/m, tq)	Matéria volátil (% m/m, bs)	Cinzas (% m/m, bs)	Carbono fixo (% m/m, bs)
Biomassa CMC	11,0 ± 0,0 ^c	78,5 ± 1,2 ^b	4,2 ± 0,4 ^b	17,3 ± 1,6 ^b
20 % inc	12,1 ± 0,2 ^b	75,1 ± 1,1 ^c	11,2 ± 0,2 ^a	13,7 ± 1,0 ^c
40 % inc	17,3 ± 0,5 ^a	75,9 ± 1,1 ^{b c}	11,9 ± 1,0 ^a	12,2 ± 0,3 ^c
Eucalipto	9,0 ± 0,1 ^d	82,6 ± 0,8 ^a	4,3 ± 0,1 ^b	13,1 ± 0,7 ^c
Pinheiro	12,2 ± 0,1 ^b	70,5 ± 0,6 ^d	1,9 ± 0,2 ^c	27,6 ± 0,8 ^a

Nota: Valores da mesma coluna classificados com letras diferentes apresentam diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$).

A caraterização do resíduo lipídico utilizado como aditivo no decorrer deste trabalho, encontra-se descrita e discutida no ponto 3.1.2 da presente dissertação.

➤ Humidade

As amostras selecionadas para os ensaios de carbonização hidrotérmica apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre si, tendo as folhas de eucalipto apresentado um teor de humidade

significativamente inferior às outras biomassas ($9,0 \pm 0,1 \%$). As folhas têm menor teor de lenhina e um menor tamanho de partícula (após trituração), o que permite uma evaporação mais rápida da água de vegetação (Samuelsson *et al.*, 2006). A amostra com 40 % de incorporação de resíduo lipídico apresentou o maior conteúdo de água, cerca de $17,3 \pm 0,5 \%$, o que é indesejável para um combustível (Pahla *et al.*, 2018).

A casca de pinheiro e a mistura de biomassa CMC com 20% de incorporação de resíduo lipídico apresentaram teores de humidade semelhantes, mas composições diferentes relativamente a outros parâmetros que poderão influenciar o seu comportamento durante a carbonização hidrotérmica.

As matérias-primas com elevado teor de humidade são desadequadas para conversão termoquímica direta pelo baixo rendimento de carvão e energia gasta na evaporação da água. No entanto, essas matérias-primas poderão ser consideradas para a produção de hidrocarvões, já que a secagem da matéria-prima não é necessária em HTC (Fang *et al.*, 2018).

➤ **Matéria volátil**

As folhas de eucalipto apresentaram um teor de matéria volátil significativamente superior às restantes matérias-primas, cerca de $82,6 \pm 0,8 \%$, expectável dada a presença de óleos essenciais e o maior teor de hemicelulose deste tipo de biomassa (Molino *et al.*, 2014). A mesma tendência, face às outras matérias-primas foi observada em cascas de eucalipto (Chaivatamaset & Tia, 2015; Gao *et al.*, 2016), onde a matéria volátil é de 80,6 % (Gao *et al.*, 2016). A matéria-prima com menor teor de matéria volátil ($70,5 \pm 0,6 \%$) foi a casca de pinheiro, devido ao seu menor teor de hemicelulose e elevado teor de lenhina (Saidur *et al.*, 2011). O valor obtido encontra-se abaixo do estimado por Pohlmann e colaboradores para lascas de madeira de pinheiro, 82,1 % (Pohlmann *et al.*, 2014), contudo aproxima-se do valor registado para cascas de abeto (65, 5 %), assim como para pinheiro (Saidur *et al.*, 2011).

➤ **Cinzas**

Os compostos inorgânicos presentes na biomassa afetam o seu comportamento durante combustão, pirólise e gasificação, pois grandes quantidades de metais alcalinos e alcalinoterrosos, influenciam propriedades químicas das cinzas formadas, em particular o seu ponto de fusão, podendo conduzir à formação de escórias e incrustações (Smith *et al.*, 2016). O teor de cinzas obtido nas amostras estudadas variou entre 1,9 % e 11,9 % e apresentou diferenças estatisticamente significativas. Os valores significativamente maiores são associados às amostras com incorporações de resíduo lipídico, cerca de $11,2 \pm 0,2 \%$ para 20 % de incorporação e $11,9 \pm 1,0 \%$ para 40 % de incorporação. Como foi referido no ponto 3.1.2, estes valores estão relacionados com a composição das matérias-primas utilizadas na mistura, essencialmente o resíduo lipídico que apresenta uma grande heterogeneidade. O elevado teor de cinzas é associado à heterogeneidade das matérias-primas (Pohlmann *et al.*, 2014). O teor de cinzas

da casca de pinheiro ($1,9 \pm 0,2$ %), foi significativamente inferior ao das restantes matérias-primas. Um resultado semelhante (1,7 % de cinzas) foi registado por Ren e colaboradores na caracterização da casca de pinheiro (Ren *et al.*, 2017), mas concentrações de cinzas superiores (4,5 % e 2,7 %) foram encontradas por outros autores para a mesma matéria-prima (Demirbas, 2000; García *et al.*, 2012). O baixo teor de mineral da casca de pinheiro utilizada nos ensaios de HTC confere-lhe características adequadas à produção de hidrocarvões com elevado poder calorífico, constituindo, portanto, um termo de comparação positivo face às outras biomassas em estudo.

➤ **Carbono fixo**

Os teores de carbono fixo da casca de pinheiro e da biomassa CMC (0% de incorporação) foram significativamente superiores aos valores apresentados pelas restantes amostras. O valor mais elevado deste parâmetro foi obtido para a casca de pinheiro, cerca de $27,6 \pm 0,8$ %, refletindo os baixos teores de cinzas e matéria volátil deste material. Este valor é superior ao relatado na literatura, onde para lascas de madeira de pinheiro foi obtido um teor de carbono fixo de 17,2 %. (Pohlmann *et al.*, 2014), contudo aproxima-se do valor registado para casca de abeto (32,97 %), que assim como o pinheiro pertence à família das coníferas (Saidur *et al.*, 2011). Os valores significativamente inferiores pertencem às folhas de eucalipto como consequência do seu elevado teor de matéria volátil e às amostras com 20 % e 40 % de incorporação como resultado do seu elevado teor de cinzas. Gao e colaboradores obtiveram um valor de 15,8 % para o carbono fixo de cascas de eucalipto, ligeiramente superior ao obtido neste trabalho para as folhas de eucalipto (Gao *et al.*, 2016). As frações de biomassa caracterizadas por maior conteúdo em hemiceluloses, tal como as folhas, apresentam um conteúdo maior de elementos orgânicos voláteis e menor teor de carbono fixo (Molino *et al.*, 2014).

3.2.1.2. Análise elementar e poder calorífico

A composição elementar é uma determinação importante no estudo de um combustível, uma vez que a maioria dos elementos presentes no combustível estão relacionados com o conteúdo energético e com as emissões resultantes da combustão. Os principais elementos constituintes das matérias-primas utilizadas nos ensaios de HTC apresentam-se na tabela 3.6.

Tabela 3.6: Análise elementar e PCS das amostras de biomassas utilizadas na HTC.

Amostra	C (% m/m, bssc)	H (% m/m, bssc)	S (% m/m, bssc)	N (% m/m, bssc)	O (% m/m, bssc)	PCS estimado (MJ/kg,bs)
Biomassa CMC	49,4	6,3	0,1	0,9	43,3	20,2
20 % inc	49,3	6,7	0,2	1,3	42,5	20,3
40 % inc	37,2	5,0	0,1	0,9	56,8	16,7
Folhas eucalipto	54,0	7,2	0,1	1,4	37,2	21,7
Casca pinheiro	47,5	6,0	0,0	1,2	45,3	19,6

As folhas de eucalipto apresentaram teor de carbono relativamente elevado quando comparado com as restantes biomassas, essencialmente com as biomassas aditivadas com resíduo lipídico. O resíduo lipídico estudado apresentou um teor de lípidos elevado, em base seca ($64,0 \pm 6,1$ %), mas o seu elevado teor de água ($57,9 \pm 0,2$ %) compensa a presença da fração lipídica e tem um efeito de diluição do carbono presente na biomassa. Os resultados de teor de carbono obtidos para as diferentes biomassas estudadas estão de acordo com os valores apresentados na literatura para biomassas lenhocelulósicas, que variaram entre 30,0 % e 60,0 %, dependendo do teor de cinzas (Khan *et al.*, 2009; Vargas-Montero *et al.*, 2012).

O hidrogénio é um dos principais elementos da biomassa e a sua concentração está inversamente relacionada com o grau de insaturação dessa biomassa (Chen *et al.*, 2015). O teor de hidrogénio variou entre 5,0 %, para a amostra de biomassa CMC com 40 % de incorporação de resíduo lipídico, e 7,2 % para a amostra de folhas de eucalipto. Estes valores são semelhantes aos referidos na literatura para diferentes tipos de biomassa, e que se situaram na gama de 5,0 a 6,0 % (Khan *et al.*, 2009; Vargas-Montero *et al.*, 2012).

A presença de enxofre num combustível está associada ao aumento das emissões de SO₂ e outros óxidos de azoto, durante a sua combustão (Hupa *et al.*, 2017). O enxofre pode influenciar a química das cinzas e o comportamento das matérias-primas quando sujeitas a processos de conversão termoquímica (Khan *et al.*, 2009; Smith *et al.*, 2016). As matérias-primas caracterizadas nesta dissertação apresentaram teores de enxofre residuais, que variaram entre 0,0 % e 0,2 %, como é comum para materiais derivados de biomassa, cujas concentrações de enxofre são tipicamente inferiores a 1% (Khan *et al.*, 2009).

O teor de azoto mais baixo (0,9 %) foi obtido para a biomassa CMC e a biomassa CMC com 40 % de incorporação do resíduo lipídico, enquanto o valor mais elevado deste parâmetro (1,4 %) foi registado para as folhas de eucalipto. Estes valores estão em concordância com os as concentrações de azoto na biomassa apresentadas por outros autores, e que se situaram em torno de 1,0 % (Khan *et al.*, 2009). O azoto durante a combustão é convertido em N₂O e outros óxidos de azoto (Smith *et al.*, 2016),

constituindo emissões tipicamente associadas à combustão de biomassa, uma vez que a presença deste elemento nos combustíveis fósseis é residual (Liu *et al.*, 2018).

O oxigénio, não sendo oxidável, é um elemento que influencia negativamente o conteúdo energético de um biocombustível, uma vez que não contribui para a produção de energia durante a combustão. Portanto, é desejável que o conteúdo de oxigénio na matéria-prima seja o menor possível para que o seu poder calorífico seja o mais elevado possível. De entre as matérias-primas caracterizadas, folhas de eucalipto apresentaram o menor teor de oxigénio (37,2 %), enquanto o maior valor deste parâmetro (56,8 %) foi obtido para a amostra de biomassa CMC aditivado com 40 % de resíduo lipídico. É de notar que a adição de até 20 % do resíduo lipídico à biomassa CMC favorece o conteúdo de oxigénio, já o aumento do aditivo para 40 % tem um efeito contrário, permitindo um aumento de cerca de 31,2 % de oxigénio face à biomassa CMC pura. Os valores típicos de oxigénio de amostras de biomassa variam entre os 30,0 % e 45,0 % (Khan *et al.*, 2009; Vargas-Montero *et al.*, 2012). As biomassas utilizadas no presente estudo estão de acordo com este intervalo, exceto a biomassa CMC aditivada com 40 % do resíduo lipídico.

O PCS foi determinado através de uma equação literária, tendo em conta o conteúdo de carbono, hidrogénio e oxigénio e, portanto, é fortemente influenciado pela abundância destes elementos (Jenkins & Ebeling, 1985). Verificou-se que o valor mais elevado de PCS foi obtido com a amostra de folhas de eucalipto, cerca de 21,0 MJ/kg. A biomassa folhosa na literatura (Saidur *et al.*, 2011), apresenta conteúdo energético de 19,0 MJ/kg, inferior ao constatado com as folhas de eucalipto nesta dissertação (Saidur *et al.*, 2011). O elevado PCS desta biomassa foi relacionado ao seu maior conteúdo de carbono (54,0 %) e hidrogénio (7,2 %), elementos que contribuem para o aumento do PCS (Jenkins & Ebeling, 1985; Saidur *et al.*, 2011). O menor conteúdo energético foi verificado na biomassa CMC com 40 % de incorporação do resíduo lipídico, cerca de 15,4 MJ/kg, este baixo valor deve-se ao menor conteúdo de carbono (37,2 %) e hidrogénio (5,0 %) registado nessa matéria-prima. Parikh e colaboradores, na caracterização de madeira de pinheiro determinaram um PCS semelhante, cerca de 16,6 MJ/kg (Parikh *et al.*, 2005), sendo essa semelhança justificada pela natureza das duas biomassas envolvidas no estudo, uma vez que a biomassa CMC é uma biomassa em fim de vida composta essencialmente por resíduos de pinheiro. Saidur e colaboradores também reportaram PCS da mesma ordem de grandeza que a verificada com a biomassa CMC com 40 % de incorporação, na caracterização de resíduos sólidos urbanos, obtendo valores que variam entre os 15,9 MJ/kg e os 17,5 MJ/kg (Saidur *et al.*, 2011). O resíduo lipídico aditivado, tem uma composição variada, incluindo resíduos alimentares, pelo que a semelhança com o PCS de resíduos sólidos municipais, pode dever-se à composição bioquímica das duas matérias-primas.

3.2.1.3. Composição mineral das matérias-primas

O teor de cinzas dos combustíveis sólidos e a composição desta fração mineral influencia o seu comportamento durante a combustão (Moline *et al.*, 2014). Assim considerou-se relevante avaliar a composição mineral das amostras utilizadas nos ensaios de HTC (Figura 3.8).

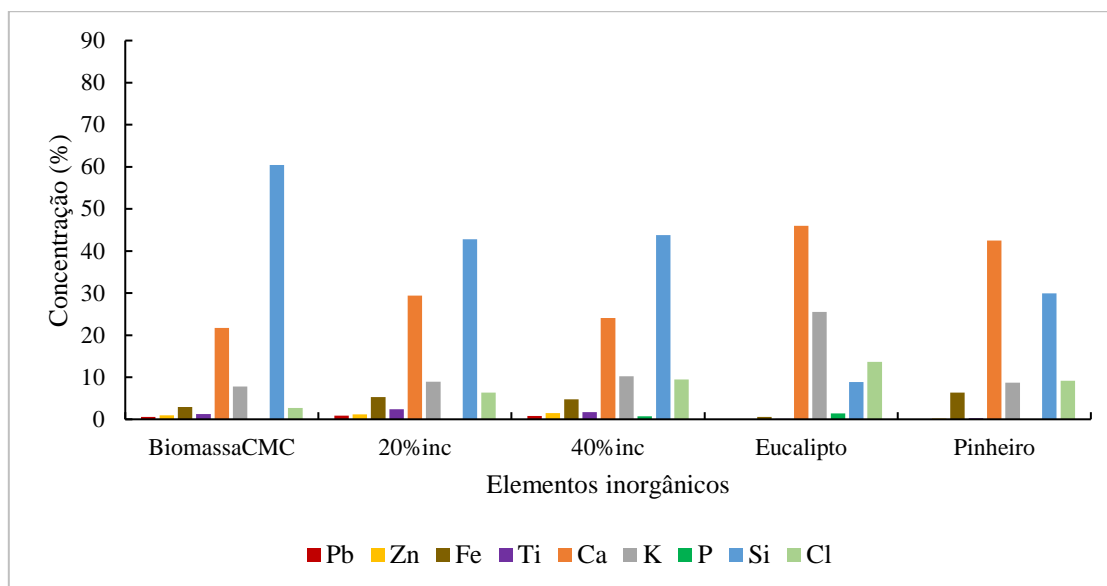


Figura 3.8: Composição mineral das cinzas das matérias-primas utilizadas nos ensaios de HTC.

Os componentes maioritários das cinzas foram o silício, o cálcio, o potássio e o cloro. O cálcio e o potássio são nutrientes e corretores de solos utilizados na agricultura e silvicultura (Ruiz *et al.*, 2018), o que explica as concentrações verificadas, principalmente nas folhas de eucalipto e casca de pinheiro. O silício e os componentes metálicos representam impurezas adquiridas durante o manuseio e processamento dessas biomassas.

O silício corresponde à contaminação com areias e foi particularmente superior na biomassa CMC que é uma mistura de materiais lenhosos triturados e pode apresentar quantidades substanciais deste tipo de contaminação. Cálcio foi particularmente abundante nas amostras folhas de eucalipto e de casca de pinheiro, enquanto o potássio se destacou na amostra de folhas de eucalipto. Esta é uma característica observada nas diferentes frações da biomassa de eucalipto que levanta algumas limitações na sua utilização como combustível pois a presença de potássio contribui para a redução do ponto de fusão das cinzas (Arteaga-Pérez *et al.*, 2017). Grandes quantidades de metais alcalinos como, Na e K tendem a diminuir a temperatura de fusão das cinzas, já os metais alcalinoterrosos, como o Ca, permitem aumentar essa temperatura. A principal causa das escoriações e incrustações são as reações entre metais alcalinos e a sílica para formar silicatos alcalinos, que fundem a temperaturas inferiores a 700 °C (Reza *et al.*, 2013; Molino *et al.*, 2014).

Para além das reações com sílica, estes metais podem reagir com enxofre formando sulfatos alcalinos que se depositam nas superfícies dos equipamentos. O cloro e o enxofre podem combinar-se, formando cloretos alcalinos que têm um efeito corrosivo sobre o equipamento utilizado na combustão (Smith *et al.*, 2016; Molino *et al.*, 2014).

O teor de metais pesados como Pb, Zn e Ti aumentam com a incorporação, sendo este aumento pouco expressivo, uma vez que as percentagens são de aproximadamente 1,0 %. Em biocombustíveis sólidos, baixas concentrações destes elementos são normalmente observadas (Libra *et al.*, 2011; Molino *et al.*, 2014).

3.2.2. Rendimento mássico da carbonização hidrotérmica

Os rendimentos mássicos de conversão das amostras em hidrocarvões por carbonização hidrotérmica, em diferentes condições, apresentam-se na tabela 3.7. Os ensaios nos quais se variaram os parâmetros do processo de HTC (temperatura, volume de água e razão biomassa:água) foram realizados utilizando como amostra a biomassa CMC com 20% de incorporação do resíduo lipídico.

Tabela 3.7: Rendimento mássico obtido nos ensaios de HTC de acordo com várias condições testadas (resultados expressos em base seca).

Amostra	Temperatura (°C)	Volume de água (mL)	Razão biomassa:água	Rendimento mássico (% m/m)
Biomassa CMC com 20%inc	200			55,9
	250	500	1:10	42,7
	300			29,7
		250		41,6
	250	500	1:10	47,7
		750		44,1
			1:5	45,4
	250	500	1:10	42,7
			1:15	42,4
Biomassa CMC				46,5
Biomassa CMC com 20%inc	250	500	1:10	42,7
Biomassa CMC com 40%inc				42,8

(Tabela 3.7 continuação)

Amostra	Temperatura (°C)	Volume de água (mL)	Razão biomassa:água	Rendimento mássico (% m/m)
Biomassa CMC				46,5
Folhas de eucalipto	250	500	1:10	45,2
Casca de pinheiro				57,2

➤ Temperatura

A temperatura foi o parâmetro que provocou maior variação no rendimento mássico registando-se uma variação entre 55,9 % e 29,7 %. Este efeito tem sido observado por outros autores que verificaram que o aumento da temperatura durante HTC causou um aumento da pressão e favoreceu a decomposição da biomassa, para formar compostos que se concentram na fase gasosa ou na fase aquosa, reduzindo portanto o rendimento de hidrocarvão (Smith *et al.*, 2016; Nizamuddin *et al.*, 2017). Os rendimentos de hidrocarvão obtidos por HTC de material lenhocelulósico, lascas de salgueiro, *miscanthus* e carvalho, a 200 °C, variaram entre 58 % e 70 % e diminuem para cerca de 40 % e 46 % quando se aumenta a temperatura para 250 °C (Smith *et al.*, 2016). Reza e colaboradores relataram que quase não há hemiceluloses remanescentes nos hidrocarvões produzidos a partir de quatro tipos de biomassa, palha de milho, palha de arroz, *miscanthus* e *switch grass* por HTC a 200 °C, durante 5 minutos, utilizando uma relação biomassa: água de 1:5, encontrando-se na fase aquosa produtos típicos da degradação térmica da hemicelulose como monómeros de açúcar, ou furfural (Reza *et al.*, 2013). A diminuição do rendimento mássico da HTC com a temperatura deve-se à degradação da hemicelulose, mas também da celulose e da lenhina que ocorrem a temperaturas mais elevadas, e contribuem para a perda de massa (Guo *et al.*, 2016; Chen *et al.*, 2018).

➤ Volume de água adicionado

A quantidade de água adicionada ao reator durante HTC realizada em modo descontínuo condiciona e determina a pressão de trabalho, e a formação de produtos sólidos. Por outro lado, às temperaturas utilizadas, a água atua como um agente oxidante, contribuindo para a decomposição das matérias-primas (Nizamuddin *et al.*, 2017). Nos ensaios realizados verificou-se que a variação do volume de água adicionada não teve um efeito linear no rendimento mássico o que sugere a conjugação de fenómenos com diferentes impactos no rendimento mássico. Quando o volume de água adicionado variou de 250 mL para 500 mL a pressão de trabalho praticamente não alterou (38,7 bar) pelo que, nestas condições, esta parece não afetar o rendimento mássico que aumentou de 41,6% para 47,7%. No entanto, quando o volume adicionado foi de 750 mL o rendimento mássico de hidrocarvão baixou para 44,1% tendo a

pressão de trabalho aumentado para 40,9 bar. Portanto, o aumento da pressão, parece favorecer a degradação da estrutura da biomassa permitindo assim a diminuição do rendimento. Devido à presença de água subcrítica, o mecanismo de reação é iniciado por hidrólise, que possui uma menor energia de ativação face às outras reações de decomposição, favorecendo a rápida degradação desses polímeros para originar produtos solúveis em água (Libra *et al.*, 2011). A solubilização dos elementos degradados permite diminuir a concentração destes no hidrocarvão e consequentemente o rendimento mássico (Kambo & Dutta, 2015). Este fato justifica o menor rendimento obtido com o maior volume de água adicionada pois apesar de a razão biomassa:água ser a mesma em todos os ensaios nos quais se variou esse parâmetro, quanto maior a quantidade de água adicionada maior é o volume de fase aquosa disponível para solubilizar produtos da degradação da biomassa, evitando que se possam atingir os limites de solubilidade relativos a alguns desses produtos; para maior volume de água adicionada menor é a fração do volume existente dentro do reator onde a água subcrítica se pode distribuir e que não está em contacto com a biomassa.

➤ **Razão biomassa: água**

Quando o volume de água aumenta relativamente a uma dada quantidade de biomassa é expectável que os fenómenos referidos no ponto anterior, nomeadamente uma maior solubilização dos produtos de degradação, contribuam para uma redução do rendimento mássico da HTC (Kambo & Dutta, 2015). Neste conjunto de ensaios utilizaram-se razões biomassa: água de 1:5, 1:10 e 1:15, e observou-se uma diminuição do rendimento mássico de 45,4% até 42,4%. Este efeito decrescente também foi verificado por outros autores que constataram que o rendimento do processo hidrotérmico é influenciado pela percentagem de sólidos na alimentação, tendo o aumento do volume de água na reação uma influência negativa na quantidade de hidrocarvão produzido (Guo *et al.*, 2016; Smith *et al.*, 2016). Esta influência negativa deve-se não só à degradação da celulose e hemicelulose, mas também à dissolução de sais alcalinoterrosos na fase aquosa (Yeoh *et al.*, 2018). Para uma menor razão biomassa: água os elementos intermediários na fase líquida podem atingir concentrações elevadas mais rapidamente e iniciar reações de polimerização que originam produtos sólidos aumentando, portanto, o rendimento mássico (Guo *et al.*, 2016). Um ligeiro aumento de pressão associado ao aumento do volume de água adicionado também ocorre neste caso, apesar de a quantidade de biomassa se manter constante, e oscilou neste caso entre 38,5 e 39,1 bar. A redução de rendimento foi de 45,4 % para 42,7 % quando se transitou de uma razão de 1:5 para uma razão de 1:10, no entanto ao utilizar uma razão de 1:15 a redução de rendimento mássico foi de 0,3 %, ou seja, da mesma ordem que a incerteza experimental.

➤ **Percentagem de incorporação**

A incorporação do resíduo lipídico não favoreceu o rendimento mássico de HTC, verificando-se uma diminuição do valor de 46,5 % obtido para a biomassa CMC até 42,7 % e 42,8 %, para as amostras

com 20 % e 40 % de incorporação do resíduo lipídico, respetivamente. O baixo rendimento mássico obtido nos hidrocarvões de amostras com incorporação do resíduo lipídico justifica-se pela composição deste resíduo, rico em componentes solúveis em água e água emulsificada, que não contribuem para a formação de produtos sólidos. O resíduo lipídico tem uma composição bioquímica semelhante ao resíduo alimentar e diferente da do material lenhocelulósico, compreendendo principalmente proteínas, lipídios e hidratos de carbono, pelo que as amostras com incorporação dessa matéria-prima tem rendimentos mais baixos para qualquer temperatura de HTC (Smith *et al.*, 2016).

➤ **Tipo de biomassa**

Quanto ao tipo de biomassa utilizada na HTC, a casca de pinheiro apresentou o maior rendimento mássico (57,2 %), enquanto as folhas de eucalipto apresentaram o menor rendimento (45,2 %), ou seja, o rendimento mássico pareceu apresentar uma correlação positiva com a percentagem de lenhina da amostra. Os três principais polímeros componentes da biomassa (celulose, hemiceluloses e lenhina) comportam-se de forma diferente durante o tratamento térmico, e, portanto, a composição da biomassa influencia diretamente o rendimento do processo (Weber & Quicker, 2018). Segundo Demirbas, a casca de pinheiro é composta por 47,5 % de lenhina, o que é uma percentagem elevada comparativamente às outras biomassas (Demirbas., 2000). A lenhina decompõe-se numa faixa ampla de temperaturas (160 – 900 °C), devido ao grande número de grupos funcionais com diferentes estabilidades térmicas pelo que a sua decomposição é mais lenta que a da celulose e hemiceluloses, o que se traduz numa menor perda de massa e consequentemente um maior rendimento (Chen *et al.*, 2015; Weber & Quicker, 2018).

3.2.3. Caraterização dos hidrocarvões

O aspeto da matéria-prima utilizada no estudo dos parâmetros de HTC bem como do hidrocarvões obtidos são apresentados nas figuras 3.9, 3.10 e 3.11. A conversão termoquímica por HTC provoca uma reorganização da estrutura carbonosa devido à libertação de grupos hidroxilo e carboxilo da estrutura da biomassa, e formação de novas ligações, aumentando a homogeneidade e provocando um escurecimento dos hidrocarvões produzidos (Smith *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2018).

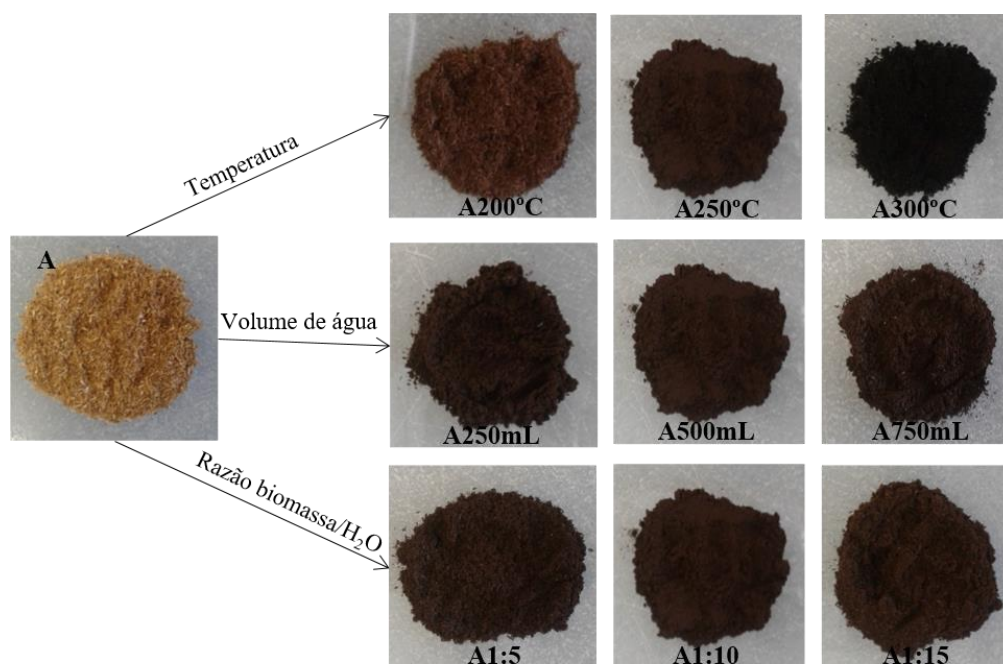


Figura 3.9: Representação dos hidrocarvões obtidos no processo de HTC com a variação da temperatura, volume de água adicionada e razão biomassa/água. A - Amostra original com 20 % de incorporação do resíduo lipídico.

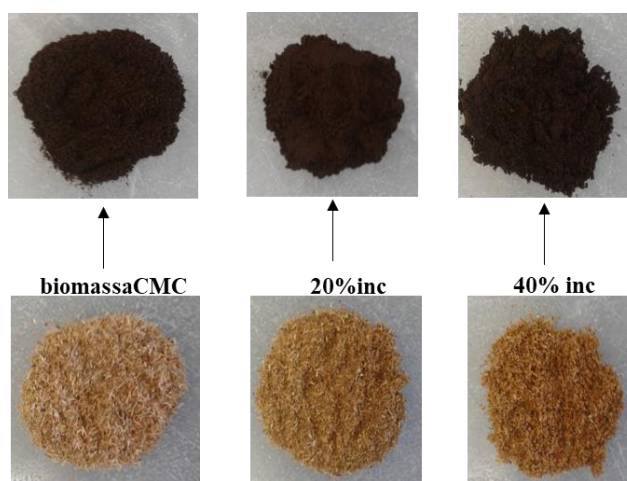


Figura 3.10: Representação dos hidrocarvões obtidos no processo de HTC com a variação da percentagem de incorporação do resíduo lipídico.

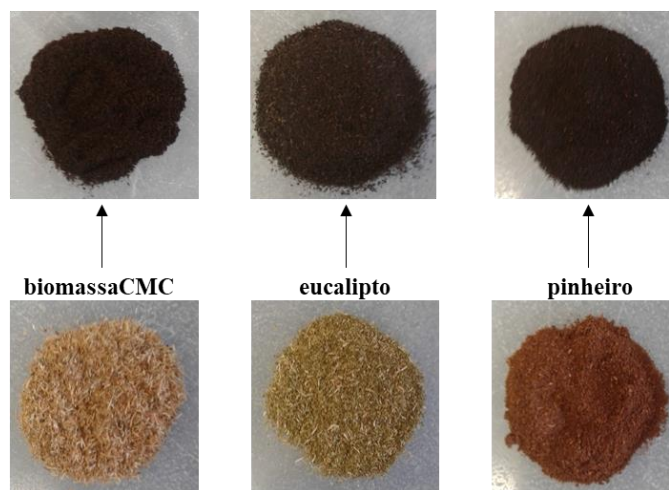


Figura 3.11: Representação dos hidrocarvões obtidos no processo de HTC com a variação da matéria-prima.

Apesar de não ter sido determinada a distribuição do tamanho de partícula, a avaliação qualitativa dos hidrocarvões por observação visual, sugere que estes são constituídos por partículas de menor diâmetro quando comparados com as matérias-primas originais ou com biocarvões produzidos à mesma temperatura e tempo de residência. Outra distinção qualitativa entre hidrocarvões e biocarvões produzidos em condições equivalentes, é o grau de escurecimento causado pelo processo de carbonização que parece ser menor para os hidrocarvões. Estas diferenças observadas no aspeto final dos produtos carbonizados refletem as diferenças nos processos que ocorreram a nível molecular durante estes dois tipos de conversão termoquímica.

3.2.3.1. Análise imediata

Os hidrocarvões obtidos com a HTC foram caracterizados quando ao seu teor de matéria volátil, cinzas e carbono fixo, de modo avaliar o seu potencial energético e qualidade como combustíveis sólidos. Os resultados desta caracterização são apresentados graficamente na figura 3.12.

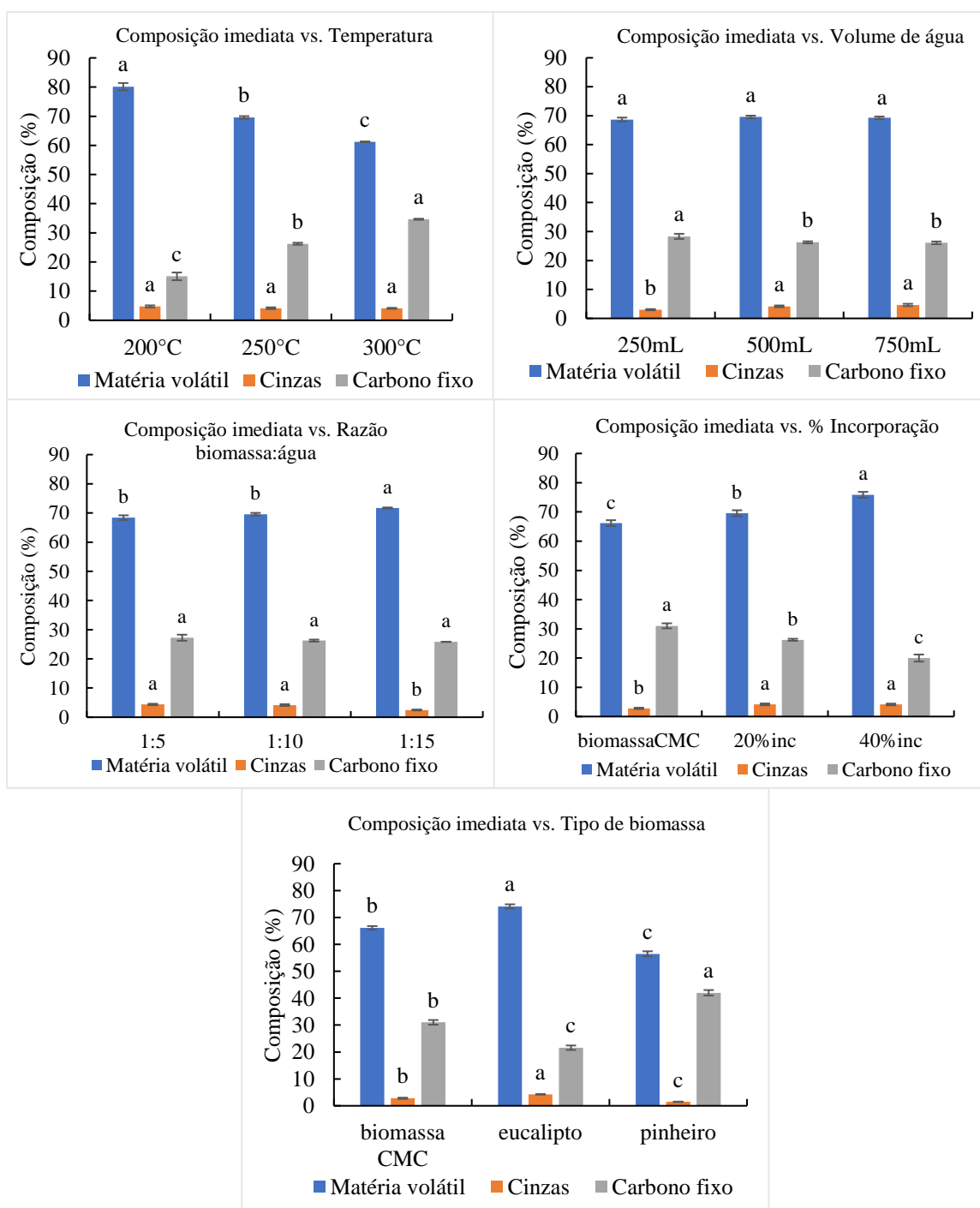


Figura 3.12: Composição imediata dos hidrocarvões de HTC segundo os parâmetros variados (resultados expressos em base seca). Nota: Barras da mesma cor classificadas com letras diferentes apresentam diferenças significativas ($p \leq 0,05$).

A humidade determinada variou entre 1 % e 2 %, o que corresponde à humidade intrínseca do biocombustível sólido (Nobre *et al.*, 2015), pelo que este parâmetro não foi representado na figura 3.12.

➤ Temperatura

A temperatura do processo de carbonização hidrotérmica apresentou uma correlação positiva com o teor de carbono fixo e uma correlação negativa com o teor de matéria volátil. Por exemplo observaram-se diferenças significativas entre o teor de matéria volátil obtido a 200 °C, ($80,1 \pm 1,2$ %), e o teor obtido a 300 °C ($61,2 \pm 0,1$ %). O aumento da temperatura favorece a degradação da biomassa em componentes menores que se libertam com os produtos gasosos ou se dissolvem na fase aquosa, alternativamente a serem retidos por adsorção na estrutura porosa dos hidrocarvões (Nakason *et al.*, 2018).

Ao contrário do que acontece tipicamente durante a carbonização tradicional, não se verificou uma variação significativa do teor de cinzas quando se aumentou a temperatura, registrando-se até um valor ligeiramente inferior ($4,2 \pm 0,2$ %), para a temperatura de 300 °C, quando comparado com o valor de $4,8 \pm 0,4$ %, obtido a 200 °C. Esta observação evidencia uma das contribuições importantes da presença de água com capacidade solvente, que permite dissolução parcial dos componentes minerais das matérias-primas, o que contrabalança o efeito de concentração das cinzas nos hidrocarvões à medida que se elimina uma maior fração de componentes voláteis (Gao *et al.*, 2016; Nakason *et al.*, 2018). Por exemplo, para a amostra de biomassa CMC com 20 % de incorporação de resíduo lipídico, obteve-se por carbonização tradicional a 300 °C durante 45 minutos, um biocarvão com um teor de cinzas de 14,5 %, enquanto por HTC a 300 °C durante 30 minutos se obteve um hidrocarvão com um teor de cinzas de 4,2 %.

O carbono fixo é uma das principais características na previsão e determinação da qualidade de um biocombustível, e representa a fração do combustível mais útil para a produção de energia, ou seja, excluindo a matéria volátil e as cinzas (Pahala *et al.*, 2018). O carbono fixo dos hidrocarvões apresentou como foi referido uma correlação positiva com a temperatura do processo, pois o aumento da temperatura provocou uma redução no teor de matéria volátil dos hidrocarvões, mas não provocou um aumento do seu teor de cinzas. Assim o teor de carbono fixo variou entre $15,1 \pm 1,3$ % e $34,7 \pm 0,2$ %, quando a temperatura aumentou de 200 °C para 300 °C, e apresentou diferenças estatisticamente significativas entre as 3 temperaturas testadas. O aumento no conteúdo de carbono fixo é um resultado direto do processo de desvolatilização. Alguns autores também verificaram o aumento do carbono fixo de carvões obtidos a partir de biomassa lenhosa e palhas com o aumento da temperatura de 250 °C para 350 °C (Weber & Quicker, 2018). O alto conteúdo de carbono fixo aumenta a temperatura de queima do combustível, enquanto potencialmente ajuda a manter uma chama menos violenta e mais estável, favorecendo a eficiência do processo de combustão (Lee *et al.*, 2018).

➤ Volume de água adicionado

O volume de água adicionado não apresentou um efeito estatisticamente significativo na matéria volátil dos hidrocarvões e afetou ligeiramente o teor de cinzas e carbono fixo do hidrocarvão obtido com adição de 250 mL, relativamente aos hidrocarvões obtidos com adições de volumes de água superiores. Quando se variou o volume de água adicionada, mantendo a razão biomassa:água, alterou-se simultaneamente a quantidade de biomassa e o volume de H₂O adicionados ao reator, pelo que na prática, o que se modificou foi sobretudo o volume de reator disponível para a expansão de gases durante o processo. Assim um aumento da mistura reacional adicionada ao reator teve como consequência um aumento da pressão do sistema durante o processo (de 38,7 bar para 40,9 bar). O teor de cinzas do hidrocarvão obtido com adição de 250 mL de água foi de $3,0 \pm 0,2$ %, valor significativamente inferior aos teores de cinzas dos hidrocarvões obtidos com volumes de água superiores ($4,2 \pm 0,3$ % para 500 mL de água e $4,6 \pm 0,4$ % para 750 mL). Esta diferença é o resultado do balanço entre efeitos distintos: uma menor pressão de trabalho que favorece a formação de elementos gasosos, um menor volume de água no reator que pode facilitar os processos de repolimerização dos produtos da degradação térmica favorecendo a sua deposição no carvão e contribuindo para o aumento do carbono fixo. O fato de não se terem observado diferenças entre os hidrocarvões obtidos com adição de 500 mL ou 750 mL sugere que apenas quando o volume de fase aquosa disponível se torna o elemento limitante alguns destes processos se tornam relevantes. No que respeita ao teor de carbono fixo, observaram-se diferenças estatisticamente significativas entre o ensaio com menor volume (250 mL) e os outros dois ensaios (500 mL e 750 mL), como consequência dos comportamentos observados para os teores de matéria volátil e de cinzas.

➤ Razão biomassa: água

O aumento da razão biomassa:água de 1:5 para 1:10, não afetou significativamente a composição imediata dos hidrocarvões produzidos, mas quando esta proporção foi aumentada para 1:15 observou-se uma diminuição do teor de cinzas (atingindo $2,5 \pm 0,2$ %) e um aumento do teor de matéria volátil do hidrocarvão (atingindo $71,7 \pm 0,2$ %). Este comportamento pode dever-se a uma maior degradação da estrutura orgânica da biomassa devido á maior quantidade de água disponível para promover reações de degradação oxidativa, bem como a uma maior dissolução de componentes minerais, devida ao maior volume de fase aquosa produzida. A água no HTC serve como um meio de reação e um reagente, a sua densidade aumenta com o aumento da pressão, resultando numa maior desintegração e hidrólise da biomassa (Nizamuddin *et al.*, 2017). A dissolução da componente inorgânica da biomassa é favorecida não só pela presença de uma fase aquosa, mas também pela presença de ácidos orgânicos resultantes da decomposição da biomassa e dissolvidos nesta fase aquosa (Reza *et al.*, 2013). Segundo Kambo & Dutta,

a dissolução de ácido acético e outros ácidos orgânicos na fase aquosa resultante do processo HTC promove a solvatação ácida e lixiviação dos elementos inorgânicos da biomassa, reduzindo assim o teor total de cinzas do produto sólido (Kambo & Dutta, 2015).

➤ **Porcentagem de incorporação**

A incorporação do resíduo lipídico na biomassa CMC causou um aumento significativo da matéria volátil e do teor de cinzas dos hidrocarvões obtidos a partir dessas amostras e consequentemente uma diminuição significativa do teor de carbono fixo desses carvões. O teor de matéria volátil variou entre $66,2 \pm 0,6 \%$ e $75,9 \pm 1,1 \%$, para os hidrocarvões obtidos a partir de biomassa CMC com 0% de incorporação e 40 % de incorporação e apresentou diferenças significativas para as três taxas de incorporação consideradas. A maior concentração de matéria volátil nas amostras aditivadas com resíduo lipídico deve-se essencialmente à composição desse resíduo, que apresenta concentração elevada de matéria volátil ($94,4 \pm 0,2 \%$).

O teor de cinzas do hidrocarvão obtido a partir de biomassa CMC ($2,8 \pm 0,2 \%$) foi significativamente inferior aos teores de cinzas dos hidrocarvões obtidos a partir das duas amostras com incorporação de resíduo lipídico ($4,2 \pm 0,3 \%$ e $4,1 \pm 0,3 \%$), o que pode ser consequência de uma maior presença de compostos minerais não solúveis como é o caso da areia, ou pode resultar de um aumento da hidrofobicidade dos hidrocarvões. O aumento da incorporação de resíduo lipídico de 20 % para 40% não apresentou diferenças significativas no teor de cinzas, tal como se observou nas respectivas matérias-primas.

O teor de carbono fixo dos hidrocarvões segue uma tendência contrária ao seu teor de matéria volátil, verificando-se uma diminuição deste com o aumento da percentagem de incorporação de resíduo lipídico. As três amostras estudadas apresentaram diferenças estatisticamente significativas, correspondendo o valor mais elevado ao hidrocarvão de biomassa CMC ($31,0 \pm 0,9 \%$) e o valor mais baixo ao hidrocarvão com 40% de incorporação do resíduo lipídico ($20,0 \pm 1,2 \%$). Este resultado indica que, em condições de HTC, o resíduo lipídico se decompõe para originar componentes gasosos, de baixo peso molecular ou solúveis em água, que se concentram nos produtos gasosos e fase aquosa, participando em menor grau nas reações de condensação que originam produtos sólidos.

➤ **Tipo de biomassa**

O tipo de biomassa utilizado teve um efeito significativo sobre a composição imediata dos hidrocarvões obtidos. O hidrocarvão obtido a partir de folhas de eucalipto apresentou os teores mais elevados de matéria volátil ($74,1 \pm 0,8 \%$) e cinzas ($4,3 \pm 0,1 \%$) e por consequência o teor mais baixo de carbono fixo ($21,6 \pm 0,8 \%$). Um teor de matéria volátil semelhante ao obtido neste trabalho ($68,3 \%$) foi relatado por Gao e colaboradores para hidrocarvão de casca de eucalipto produzido a 240°C por

2 horas com uma razão biomassa: água de 1:10 (Gao *et al.*, 2016). O teor de matéria volátil influencia diretamente o processo de combustão, resultando na emissão de poluentes, portanto, o elevado teor de matéria volátil do biocombustível pode causar problemas quando queimado diretamente porque diminui a eficiência energética e gera emissões prejudiciais (Wilk & Magdziarz, 2017).

Em contrapartida, o hidrocarvão obtido a partir de casca de pinheiro apresentou os teores mais baixos de matéria volátil e cinzas, ($56,5 \pm 1,0$ %) e ($1,5 \pm 0,1$ %), respetivamente e, portanto, o teor de carbono fixo mais elevado ($42,0 \pm 1,0$ %).

A amostra de biomassa CMC que contém uma mistura de materiais lenhocelulósicos apresentou um comportamento intermédio relativamente às outras duas amostras testadas. Estes resultados indicam que o teor de lenhina é uma característica determinante no teor de carbono fixo do hidrocarvão pois este componente tende a produzir produtos de degradação que rapidamente repolimerizam para produzir estruturas carbonosas sólidas enquanto a hemicelulose e a celulose podem ser mais extensamente degradadas para originar produtos voláteis e semi-voláteis. Esta relação entre a composição da biomassa e o carbono fixo dos carvões derivados é relatada por Wang e colaboradores que observaram uma correlação positiva entre o teor de estruturas aromáticas da biomassa e o teor de carbono fixo dos hidrocarvões produzidos (Wang *et al.*, 2018a).

3.2.3.2. Análise elementar e poder calorífico

A composição elementar dos hidrocarvões obtidos nos diferentes ensaios é apresentada na tabela 3.8. Para uma comparação mais fácil apresenta-se também a composição elementar das matérias-primas que originaram cada hidrocarvão. O PCS das matérias-primas e dos hidrocarvões, estimado de acordo com a equação proposta por (Jenkins & Ebeling, 1985), apresenta-se também na tabela 3.8.

Tabela 3.8: Análise elementar dos hidrocarvões e das respectivas matérias-primas.

Parâmetro variado	Condições de ensaio	C (% m/m, bssc)	H (% m/m, bssc)	S (% m/m, bssc)	N (% m/m, bssc)	O (% m/m, bssc)	PCS _{estimado} (MJ/Kg, bs)
Temperatura (°C)	200 °C	51,7	7,1	0,0	1,6	39,6	21,1
	250 °C	58,0	7,0	0,0	1,7	33,3	22,5
	300 °C	63,1	6,9	0,0	2,0	28,0	23,6
Volume de água (mL)	250 mL	56,5	6,8	0,0	1,5	35,2	22,1
	500 mL	58,0	7,0	0,0	1,7	33,3	22,5
	750 mL	55,6	6,9	0,0	1,5	36,0	21,9
Razão biomassa:água	1:5	64,5	7,1	0,0	1,8	26,6	24,1
	1:10	58,0	7,0	0,0	1,7	33,3	22,5
	1:15	57,6	7,0	0,0	1,5	33,9	22,4
% de incorporação	biomassa CMC	55,2	6,1	0,0	1,4	37,2	21,4
	20%inc	58,0	7,0	0,0	1,7	33,3	22,5
	40%inc	60,7	8,0	0,0	1,6	29,7	23,6
Tipo de biomassa	biomassa CMC	55,2	6,1	0,0	1,4	37,2	21,4
	eucalipto	60,0	7,3	0,0	1,9	30,9	23,1
	pinheiro	60,8	6,3	0,0	7,1	25,8	22,5
Biomassa CMC		49,4	6,3	0,1	0,9	43,3	20,2
20%inc		49,3	6,7	0,2	1,3	42,5	20,3
40%inc		37,2	5,0	0,1	0,9	56,8	16,7
Folhas eucalipto		54,0	7,2	0,1	1,4	37,2	21,7
Casca pinheiro		47,5	6,0	0,0	1,2	45,3	19,6

Os hidrocarvões obtidos por carbonização hidrotérmica apresentaram teores de carbono superiores e teores de oxigénio inferiores às respectivas matérias-primas, independentemente das condições de conversão utilizadas.

A temperatura e a percentagem de incorporação de resíduo lipídico tiveram um efeito positivo no teor de carbono dos hidrocarvões, bem como no seu poder calorífico. Uma correlação semelhante entre temperatura e teor de carbono foi observada por Bach e colaboradores na torrefação tradicional de ramos de bétula, e por Saqib e colaboradores na carbonização hidrotérmica de resíduos alimentares (Bach *et al.*, 2017; Saqib *et al.*, 2018). Em geral, o teor de carbono do hidrocarvão aumenta com o aumento da temperatura do processo, devido às reações de desoxigenação, descarboxilação e desidratação que ocorrem durante a carbonização (Guo *et al.*, 2016).

O teor de azoto aumentou com a temperatura, por efeito de concentração. No estudo de Volpe e colaboradores o hidrocarvão mostrou um pequeno aumento no teor de azoto em comparação com a matéria-prima, mas não mostrou nenhuma dependência clara das variáveis do processo HTC (Volpe *et al.*, 2018).

Quanto ao PCS, tendo em conta a sua dependência no teor de carbono (Jenkins & Ebeling., 1985; Chen *et al.*, 2014), quanto maior o efeito de concentração destes elementos durante o processo de HTC, maior o conteúdo energético dos hidrocarvões produzidos. O aumento da temperatura do processo, proporciona a degradação das hemiceluloses e celulose, enquanto que a lenhina é menos afetada (Liu & Balasubramanian., 2012). Por outro lado, a lenhina detém um PCS que pode variar entre 23,3 MJ/kg e 26,6 MJ/ kg, e uma parte substancial do seu carbono constituinte é retido nos produtos de degradação e reorganização (Kambo & Dutta., 2015).

O aumento da percentagem de incorporação favoreceu o teor de carbono e o conteúdo energético dos hidrocarvões, apesar do efeito negativo que este parâmetro teve no carbono fixo. O teor de carbono aumentou de 55,2% correspondente ao hidrocarvão obtido a partir da biomassa CMC para 60,7% relativo ao hidrocarvão obtido a partir de biomassa CMC com 40 % de incorporação do resíduo lipídico. No entanto, como referido anteriormente, o teor de carbono fixo dos hidrocarvões baixou de $31,03 \pm 0,86$ % para $20,01 \pm 1,20$ %, quando o teor de incorporação do resíduo lipídico aumentou de 0 % para 40 %, o que indica que o resíduo lipídico contribuiu com uma quantidade relevante de compostos ricos em carbono, que apesar de não apresentarem um peso molecular muito elevado, e portanto integrarem a fração de matéria volátil e não a fração de carbono fixo, contribuíram para um aumento significativo do teor de carbono e portanto do poder calorífico dos hidrocarvões. Este resultado justifica o interesse na utilização deste resíduo em misturas destinadas à produção de combustíveis sólidos. É possível que o mesmo efeito positivo se observe na carbonização tradicional, mas como nesse caso não foi efetuada a determinação da composição elementar, não é possível ter evidências experimentais desta alteração.

O aumento da razão biomassa: água (1:5 para 1:15) teve como efeito uma redução dos teores de carbono, hidrogénio e azoto dos hidrocarvões produzidos, provavelmente devido a uma maior dissolução de componentes contendo estes elementos, na fase aquosa cujo volume aumentou. O hidrocarvão obtido com a razão biomassa: água 1:5 apresentou o conteúdo de carbono mais elevado (64,5 %) e também o maior PCS (24,1 MJ/kg). A relação biomassa: água apresentou pouca influência no teor de carbono e PCS, de hidrocarvões produzidos na gama de temperatura de 210 °C a 290 °C a partir de caule de milho e casca de logan (*Dimocarpus longan* Lour), com razões biomassa: água de 1:5, 1:10 e 1:20 (Guo *et al.*, 2016). Segundo Tag e colaboradores, a relação biomassa: água não influenciou de forma significativa o teor de carbono de hidrocarvões obtidos por HTC de resíduos agrícolas, resíduos animais e biomassa algal (Tag *et al.*, 2018). Smith e colaboradores observaram que a diminuição da razão biomassa:água, se traduz na formação de um maior volume de fase aquosa, para uma dada quantidade de biomassa, o que favorece a perda de carbono para a fase aquosa, reduzindo, portanto, a sua recuperação no hidrocarvão (Smith *et al.*, 2016). De acordo com Acharya e colaboradores, a biomassa deve ser misturada com água suficiente de forma a submergir totalmente a biomassa sólida, sendo a razão de 1:6 ideal para garantir um volume mínimo de fase aquosa, que assegure a

homogeneidade de reação das matérias-primas (Acharya *et al.*, 2015). Por outro lado, toda a água adicionada ao reator representa um custo energético, pois vai consumir uma parte substancial do calor fornecido, para ser aquecida até à temperatura do processo e, portanto, adicionar maior proporção de água pode contribuir para reduzir a eficiência energética do processo (Jenkins *et al.*, 1998; García *et al.*, 2012; Molino *et al.*, 2014; García *et al.*, 2014).

A variação do volume de água adicionada, mantendo constante a razão biomassa: água, não teve um efeito linear na composição elementar e PCS dos hidrocarvões. Observou-se um aumento do teor de carbono e de hidrogénio bem como do PCS do hidrocarvão, quando o volume de água adicionada passou de 250 mL para 500 mL, mas ocorreu uma diminuição destes parâmetros quando o volume de água foi aumentado de 500 mL para 750 mL. Este comportamento poderá ser explicado por uma dissolução preferencial de compostos oxigenados e, portanto, mais polares, quando o volume de água é menor, o que pode fazer atingir condições de saturação relativamente a alguns componentes. Alguns autores também relataram o efeito da saturação da fase aquosa de HTC (Kambo & Dutta, 2015).

Por outro lado, ao aumentar simultaneamente a quantidade de biomassa e de água no reator (750 mL), o volume disponível para expansão dos gases diminui e a pressão aumenta o que permite a formação de uma fase aquosa mais densa, favorecendo uma extensa dissolução de compostos com diferentes graus de oxigenação (Sangon *et al.*, 2006). Quanto maior o volume de fase aquosa, maior a gama de componentes que podem ser dissolvidos na fase aquosa, não sendo, portanto, recuperados no hidrocarvão. O teor de azoto apresentou uma tendência idêntica à observada para o teor de carbono, ou seja, aumentou de 1,5 % para 1,7 % quando o volume de água adicionada subiu de 250 mL para 500 mL, mas voltou ao valor inicial de 1,5% quando o volume de água adicionada aumentou de novo, de 500 mL para 750 mL. Tal como para o carbono, esta variação reflete uma recuperação preferencial destes elementos na forma de moléculas constituintes do hidrocarvão ou adsorvidas na sua estrutura, quando a pressão de trabalho e o volume de fase condensada é menor, pelo que ocorre uma dissolução mais seletiva dos componentes mais oxigenados e, portanto, mais polares. Esta situação inverte-se quando a pressão de trabalho e o volume de fase condensada aumentam, proporcionando um meio para dissolução de uma maior variedade de moléculas, nomeadamente compostos com maior teor de carbono ou de azoto. A maior densidade de água presente no reator, quando se aumenta o volume de 500 mL para 750 mL, também pode favorecer a oxidação do carbono e do azoto promovendo uma maior formação de CO, CO₂ e NO_x que se recuperarão nos produtos gasosos justificando a sua diminuição nos hidrocarvões (Nizamuddin *et al.*, 2017).

A composição elementar dos hidrocarvões obtidos a partir dos três diferentes tipos de biomassa foi diferente quanto aos teores de carbono, hidrogénio, azoto e oxigénio. As mudanças na composição elementar dos hidrocarvões relativamente à composição das matérias-primas conduziram ao aumento do seu conteúdo energético (Bach *et al.*, 2017). Os teores de carbono mais elevados foram registados

para os hidrocarvões de casca de pinheiro e de folhas de eucalipto, cerca de 60,8 % e 60,0 % respetivamente, o que é coerente com o seu maior conteúdo lenhocelulósico. Quanto maior for a fração lenhosa de uma biomassa maior o seu teor de lenhina, celulose e hemicelulose, polímeros que apresentam uma concentração de carbono relativamente elevada. Os hidrocarvões de folhas de eucalipto apresentaram o maior PCS, cerca de 23,1 MJ/kg, como resultado dos seus teores elevados de carbono e hidrogénio, quando comparado com o hidrocarvão obtido a partir da biomassa CMC. A carbonização hidrotérmica de casca de eucalipto, a 220 °C por 2 horas, com uma razão biomassa: água de 1:10, produziu um hidrocarvão com um PCS de 20,2 MJ/kg (Gao *et al.*, 2016). As folhas de eucalipto já apresentavam o teor de carbono mais elevado (54,0 %), das várias matérias-primas consideradas pelo que era expectável que os correspondentes hidrocarvões fossem também ricos neste componente. Alguns autores relataram que as folhas de eucalipto apresentam uma composição rica em celulose (Ssegane *et al.*, 2016), um componente com elevado teor de carbono em comparação com os outros componentes lenhocelulósicos, sendo responsável por uma proporção significativa do conteúdo energético contido no biocombustível (Acharya *et al.*, 2015).

Ao contrário do carbono e do hidrogénio, cujos teores podem aumentar durante os processos de carbonização devido à eliminação prioritária de compostos oxigenados, o azoto não tende a acumular-se nos produtos carbonizados, pois as ligações carbono-azoto são, tal como as ligações carbono-oxigénio, mais lábeis a temperaturas elevadas do que as ligações carbono-carbono ou carbono-hidrogénio (Vollardt & Schore, 2007). Assim, os grupos azotados tendem a ser eliminados por hidrólise predominando este elemento nos produtos gasosos e nos produtos solubilizados na fase aquosa. A concentração de azoto detetada no hidrocarvão de casca de pinheiro foi muito superior à encontrada na literatura, tanto para biocarvões de lascas de pinheiro obtidos por torrefação tradicional a 250 °C, em que o teor foi de 0,48 % (Pohlmann *et al.*, 2014), como para hidrocarvões derivados de lascas de madeira de pinheiro obtidos a 290 °C com razão biomassa: água de 8,5:2,5, onde este componente foi de 0,3 % (Hoekman *et al.*, 2017). Enquanto a amostra de folhas de eucalipto, que apresentou um teor de azoto de 1,4% originou um hidrocarvão com 1,9% (o que corresponde ao fator de concentração típico do azoto durante processos de carbonização), a amostra de casca de pinheiro que apresentou um teor de azoto de 1,2%, originou um hidrocarvão com um teor de azoto de 7,1%, valor que sugere algum erro experimental nesta determinação, pois não é coerente com determinações análogas descritas na literatura (Pohlmann *et al.*, 2014; Hoekman *et al.*, 2017), nem com o comportamento expectável do azoto nestas condições de conversão. Esta determinação deverá ser posteriormente repetida para elucidar esta questão.

O teor de oxigénio diminuiu de 37,2 % para 25,8 %, proporcionalmente ao aumento nas concentrações dos restantes elementos, como resultado da perda de grupos metoxi e hidroxilo nas estruturas aromáticas da lenhina, e da degradação das hemiceluloses e celulose (Hill *et al.*, 2013). Independentemente do tipo de matéria-prima, o processo de formação do hidrocarvão envolve

enriquecimento em carbono e remoção de oxigénio, devido às reações de descarboxilação e desidratação (Kannan *et al.*, 2017).

➤ Diagrama de van Krevelen

Do ponto de vista do melhoramento de propriedades combustíveis, a remoção de oxigénio do produto sólido final é um dos principais objetivos dos processos de carbonização ou torrefação. Regra geral, o hidrocarvão apresenta uma menor razão O/C quando comparado com a biomassa que lhe deu origem (van der Stelt, 2011). A proporção H/C representa a severidade de carbonização, uma vez que o grau de insaturação está relacionado com o grau de reorganização da biomassa para originar estruturas aromáticas (Tan *et al.*, 2015). Assim sendo, uma carbonização mais severa promove uma redução da concentração de hidrogénio e por consequência, da razão H/C. A razão O/C está inversamente relacionada com a hidrofobicidade da superfície do carvão, visto ser indicativa do conteúdo de grupos funcionais contendo oxigénio (Chen *et al.*, 2018b).

A figura 3.13 representa estas razões, sob a forma de um diagrama de van Krevelen, relativamente às matérias-primas, aos seus respetivos hidrocarvões e três combustíveis fósseis representados como medida de comparação.

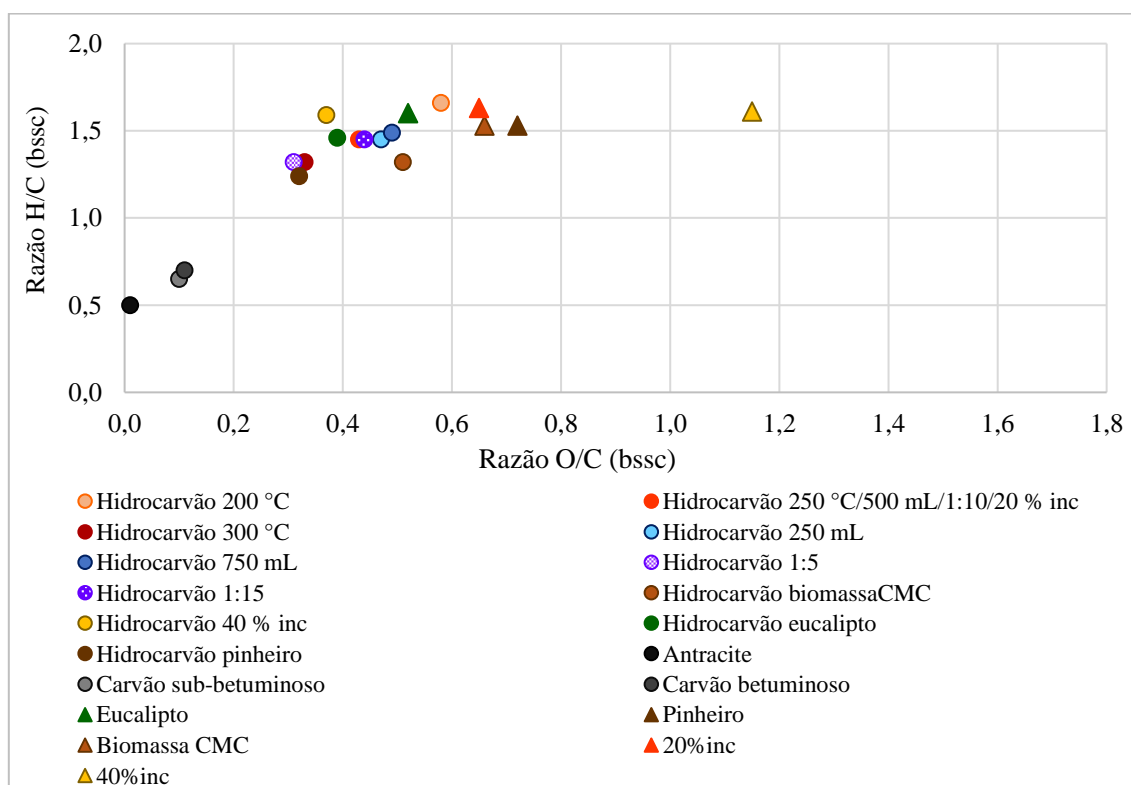


Figura 3.13: Diagrama de van Krevelen para as matérias primas, respetivos hidrocarvões e 3 combustíveis fósseis (antracite, carvão sub-betuminoso e carvão betuminoso *adaptados de Garcia et al., 2017*).

Dentre as matérias-primas estudadas, a biomassa CMC aditivada com 40 % do resíduo lipídico apresentou a maior razão O/C (de cerca de 1,2) enquanto a amostra de folhas de eucalipto apresentou o menor valor deste parâmetro (cerca de 0,5). As restantes matérias-primas apresentaram razões O/C intermédias, no entanto a biomassa CMC com incorporação de 20 % de resíduo lipídico não apresentou uma razão O/C proporcional à taxa de incorporação do resíduo lipídico, mas sim um valor muito próximo do obtido para a biomassa CMC sem qualquer incorporação. Este resultado sugere que a água emulsificada no resíduo lipídico contribui significativamente para o seu teor de oxigénio e no caso da biomassa com incorporação de 20 % deste resíduo pode ter havido uma evaporação de uma fração substancial desta água durante as operações de homogeneização das matérias-primas. Assim a biomassa com incorporação de 20 % do resíduo lipídico apresenta uma composição que parece ser mais influenciada pela presença dos lípidos do que pelos restantes componentes do resíduo.

O processo de HTC traduziu-se numa redução das razões O/C para todas as amostras, em todas as condições testadas como resultado da eliminação de água e de compostos orgânicos oxigenados, mas sem, no entanto, atingir os valores apresentados pelos carvões fósseis. A razão H/C também foi inferior para os hidrocarvões quando comparados com as respetivas matérias-primas, exceto para o hidrocarvão obtido a 200 °C a partir de biomassa CMC com incorporação de 20 % de resíduo lipídico e para o hidrocarvão obtido a 250 °C, a partir de biomassa CMC com 40 % de incorporação de resíduo lipídico. No primeiro caso, a menor temperatura utilizada pode justificar a constância da razão H/C e a pouca redução da razão O/C, a esta temperatura algumas reações de degradação termoquímica apresentam limitações quanto à sua energia de ativação. Já no caso do hidrocarvão obtido a partir da biomassa CMC com 40% de incorporação do resíduo lipídico, a presença da fração lipídica parece influenciar o processo de degradação da biomassa, podendo constituir uma fonte de carbono com baixo grau de insaturação e, portanto, compensando a formação de estruturas aromáticas a partir da biomassa lenhocelulósica.

A temperatura foi o fator de processo com maior impacto na redução das razões O/C e H/C, e de entre as biomassas consideradas a amostra de casca de pinheiro foi a que apresentou maior redução destes parâmetros.

Os hidrocarvões obtidos com as razões biomassa: água de 1:10 e 1:15 apresentaram razões O/C e H/C comparáveis entre si e superiores às obtidas para o hidrocarvão produzido com uma razão biomassa: água de 1:5, que apresentou razões comparáveis aos hidrocarvões obtidos com 300 °C e com casca de pinheiro. Este resultado sugere que a partir de uma determinada razão biomassa: água predomina um modo de degradação termoquímica com uma componente hidrolítica, no qual algum hidrogénio e oxigénio provenientes da água são retidos nos produtos de carbonização enquanto que ao efetuar a conversão com a razão biomassa: água de 1:5, ocorrem com maior extensão as reações de desoxigenação e de formação de estruturas carbonosas aromáticas. A redução nas razões H/C e O/C resultam numa maior hidrofobicidade, melhor desempenho na moagem (devido a um aumento na friabilidade dos

materiais) e poderes caloríficos mais elevados, consequência principalmente da remoção de oxigênio (Garcia *et al.*, 2017; Chen *et al.*, 2018b).

Temperaturas mais elevadas causam uma maior extensão da carbonização, dando origem à perda de grupos funcionais polares, tornando as superfícies dos hidrocarvões mais aromáticas e menos hidrofílicas (Tan *et al.*, 2015).2014). Xue e colaboradores relataram a mesma influência com o aumento da temperatura de 230 °C para 290°C quanto à razão O/C e H/C na torrefação de *Miscanthus giganteus* (Xue *et al.*, 2014).

3.2.3.3. Composição mineral dos hidrocarvões

Os ensaios de HTC em que foram estudados o efeito da temperatura, do volume de água adicionado e da razão biomassa: água foram realizados com a mesma matéria-prima, nomeadamente amostras de biomassa CMC com 20 % de incorporação do resíduo lipídico (20 % inc). Na figura 3.14 apresenta-se a composição mineral dos hidrocarvões obtidos nesses ensaios.

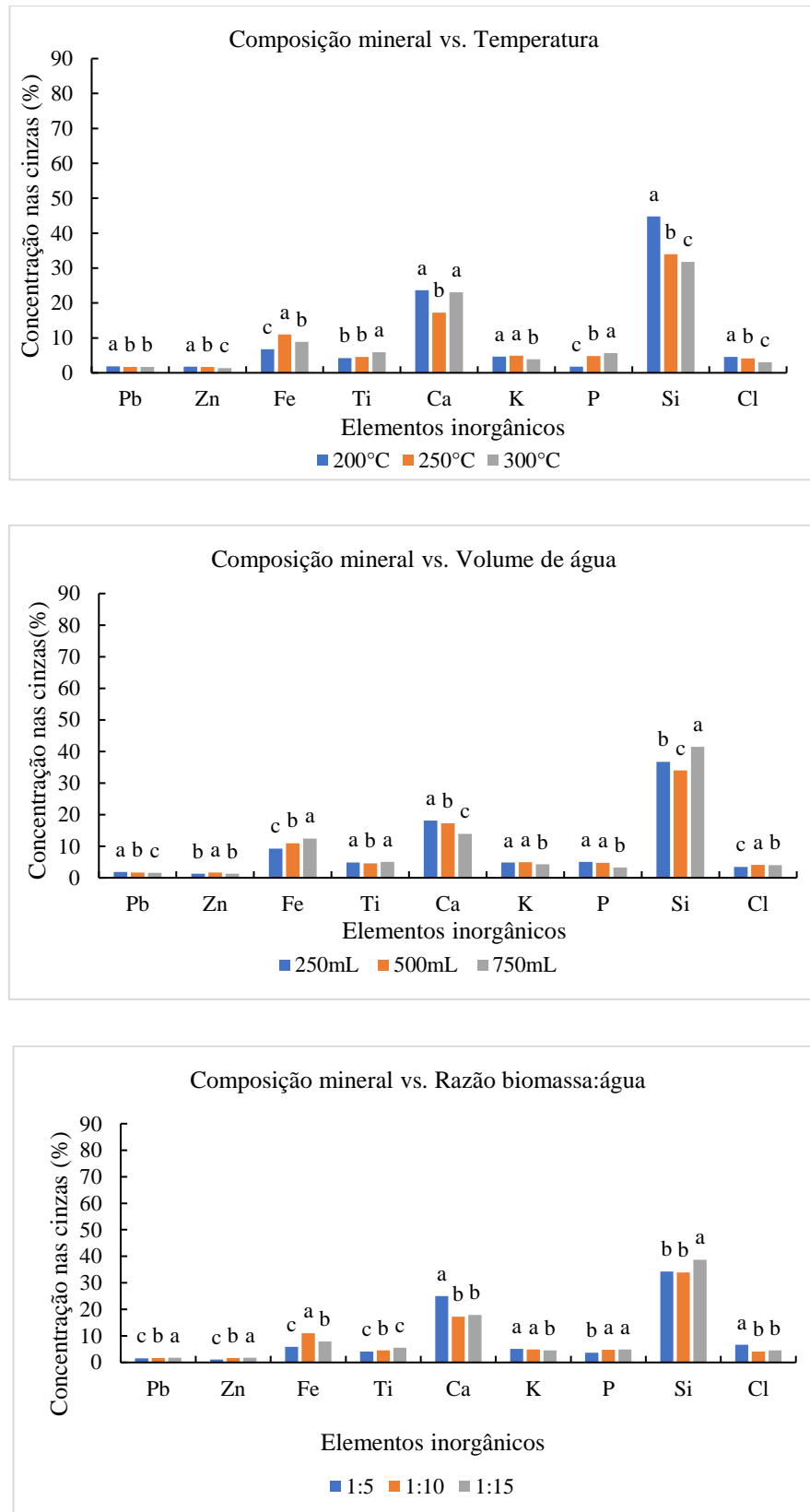


Figura 3.14: Composição da fração mineral dos hidrocarvões obtidos com a variação da temperatura, volume de água adicionado e razão biomassa: água. *Nota: O mesmo elemento classificado com letras diferentes apresenta diferenças estatisticamente significativas ($p \leq 0,05$).*

De uma forma geral, a composição da fração mineral dos hidrocarvões apresentou concentrações dos componentes maioritários mais baixas que as determinadas para as matérias-primas, o que traduz uma solubilização dos componentes inorgânicos, de forma coerente com a redução observada no teor de cinzas.

As cinzas da matéria-prima apresentaram concentrações de Ca (29,4 %), K (8,9 %) e Cl (6,4 %) superiores às verificadas na fração mineral dos hidrocarvões, o que evidencia a dissolução destes elementos inorgânicos na fase líquida (Kambo & Dutta., 2015; Tag *et al.*, 2018). A diminuição de Ca, K e Cl melhora substancialmente a qualidade do biocombustível (Reza *et al.*, 2013), resultando numa menor probabilidade de ocorrência de fenómenos como a formação de escória, incrustação e corrosão devido à interação desses elementos durante a combustão, principalmente a interação K e Cl, que forma cloreto de potássio, uma substância altamente corrosiva (Priss *et al.*, 2014).

No caso dos componentes minerais não solúveis em água, como é o caso dos óxidos de silício, a diminuição da concentração relativamente às matérias-primas esteve sobretudo relacionada com a separação física das partículas sólidas correspondentes a esses elementos, existentes como contaminantes da biomassa e de mais difícil separação a partir desta. O processo de carbonização permite obter partículas carbonosas de menor dimensão e menos higroscópicas que as biomassas originais o que permite a separação de partículas que tendem a sedimentar durante a separação entre hidrocarvões e fase aquosa. Este comportamento explica porque é que o teor de sílica foi mais elevado para o hidrocarvão obtido a 200 °C, em condições de conversão menos extensa. No caso da sílica foi visível a deposição de partículas de areia no copo onde se recolhiam o hidrocarvão e a fase aquosa. Estes produtos foram decantados para o dispositivo de filtração tentando não arrastar as partículas sedimentadas, mas não foi otimizado um sistema de separação entre hidrocarvão e inertes pelo que a concentração de silício diminuiu com o processo de HTC, mas não variou de forma regular com os parâmetros do processo estudados. Este é um aspeto que será interessante desenvolver no futuro pois pode permitir uma solução para a contaminação com inertes, um problema encontrado em biomassas residuais e outros materiais com interesse para a produção de biocombustíveis sólidos.

De acordo com Stirling e colaboradores alguns elementos como o silício são menos suscetíveis à remoção pela HTC, devido à concentração destes nas cinzas (Stirling *et al.*, 2018).

Por outro lado, observou-se um efeito de concentração de alguns componentes minoritários na fração mineral. As concentrações de Pb e Zn nas cinzas das matérias-primas foram de 0,9 % e 1,2 % respetivamente, enquanto as cinzas dos hidrocarvões apresentaram concentrações destes elementos entre 1,0 % e 2,0 %. A concentração de Fe nas cinzas da matéria-prima foi de 5,3% e subiu para 6,0 a 12,0% nas cinzas dos hidrocarvões, enquanto o Ti aumentou de 2,4% nas cinzas da matéria-prima para 4,0 a 6,0% nas cinzas dos carvões. Esta variação ocorre quando a dissolução do elemento mineral na fase aquosa não é proporcional à sua concentração na matéria-prima. É expectável que este efeito se observe

predominantemente para os sais ou óxidos menos solúveis em água, bem como para os componentes minoritários, pois à medida que os componentes maioritários se dissolvem da fase aquosa limitam a fração de água disponível para solvatar outros compostos inorgânicos. Por outro lado, alguns componentes podem ficar mais retidos na estrutura carbonosa estando menos disponíveis para dissolução na fase aquosa (Smith *et al.*, 2016).

A influência da percentagem de incorporação na composição mineral dos hidrocarvões produzidos encontra-se representada na figura 3.15.

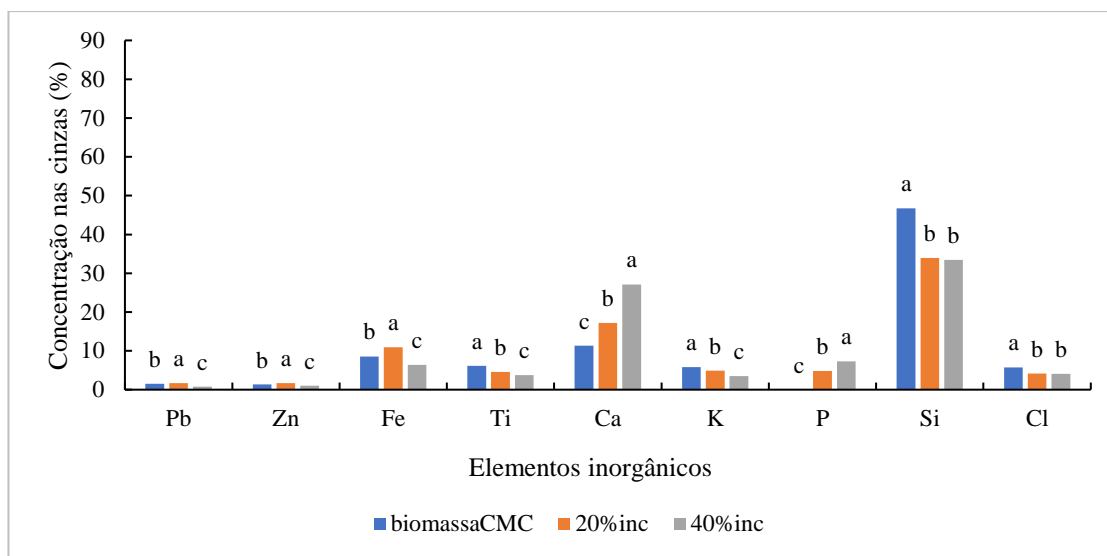


Figura 3.15: Composição da fração mineral dos hidrocarvões obtidos com a variação da percentagem de incorporação de resíduo lipídico. *Nota: O mesmo elemento classificado com letras diferentes apresenta diferenças estatisticamente significativas ($p \leq 0,05$).*

A incorporação de resíduo lipídico na amostra inicial teve como consequência um aumento do teor de cálcio e redução do teor de silício na fração mineral das matérias-primas, efeito que se refletiu na composição da fração mineral dos hidrocarvões correspondentes. No caso do teor de cálcio, as diferenças entre hidrocarvões foram mais acentuadas do que as diferenças entre matérias-primas, podendo refletir um aumento da hidrofobicidade da superfície dos carvões devido à formação de derivados lipídicos com carácter apolar, já referido como hipótese que justifica o maior teor de cinzas destas amostras relativamente à biomassa CMC sem adição do resíduo lipídico.

Na figura 3.16 é possível observar a composição mineral para os hidrocarvões obtidos com a variação da matéria-prima utilizada. O Ca e o Si são os dois principais elementos presentes nas três amostras estudadas.

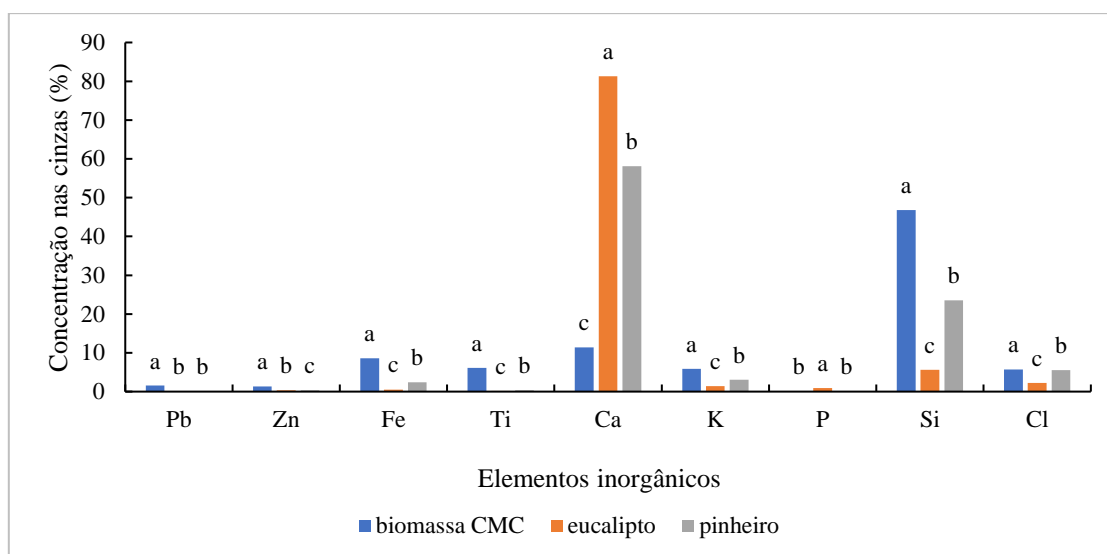


Figura 3.16: Composição da fração mineral dos hidrocarvões obtidos com a variação do tipo de biomassa. *Nota: O mesmo elemento classificado com letras diferentes apresenta diferenças estatisticamente significativas ($p \leq 0,05$).*

O efeito mais notável na composição das cinzas foi observado para os hidrocarvões de folhas de eucalipto e casca de pinheiro que apresentaram concentrações particularmente elevadas de cálcio, quando comparadas com as cinzas de hidrocarvões produzidos a partir de biomassa CMC. A concentração de cálcio presente nas cinzas da biomassa CMC (21,7 %) se reduziu para 11,4 % nas cinzas do hidrocarvão correspondente, o que demonstra que ocorreu uma solubilização significativa deste elemento. Em contrapartida, nas cinzas dos hidrocarvões de folhas de eucalipto e de casca de pinheiro o teor de cálcio atingiu valores de 81,3 % e 58,1 %, respectivamente, valores muito superiores aos observados para as cinzas destas matérias-primas (46,0 % e 42,5 %, respectivamente). Este comportamento é dificilmente atribuível a um fator de concentração semelhante ao proposto para os componentes minoritários pois isso implicaria que as espécies moleculares ou iônicas que contêm cálcio seriam muito pouco solúveis na fase aquosa, o que não se verificou para outras amostras. A elevada porosidade do hidrocarvão de HTC, permite que alguns inorgânicos como Ca, P e K sejam absorvidos, o que pode também explicar o aumento do Ca em alguns hidrocarvões (Reza *et al.*, 2013). Parece haver uma re-adsorção de íons cálcio nestes hidrocarvões como resultado de reações de complexação entre o cálcio solubilizado na fase aquosa e grupos fenólicos da superfície do carvão. Zhang e colaboradores estudaram a capacidade de doação de elétrons de biocarvões obtidos por conversão termoquímica de diferentes biomassas, a temperaturas entre 200 °C e 800 °C e concluíram que para temperaturas inferiores a 650 °C esta capacidade deve-se predominantemente à presença de grupos fenólicos na superfície do biocarvão (Zhang *et al.*, 2018b). Estes grupos fenólicos podem formar-se em maior proporção em biomassas com maior teor de lenhina ou ainda corresponderem a formas de lenhina

parcialmente degradada, o que justificaria os valores mais elevados terem ocorrido nas amostras mais ricas neste componente da biomassa.

A concentração de Si foi significativamente inferior nas cinzas dos hidrocarvões produzidos a partir de folhas de eucalipto (5,7 %) ou casca de pinheiro (23,5 %) quando comparados com o hidrocarvão produzido a partir de biomassa CMC (46,8 %), tal como já se tinha observado com as correspondentes matérias-primas, pois, como já foi referido, a amostra de biomassa CMC apresentava uma significativa contaminação com inertes.

3.2.4. Caracterização da fase aquosa da HTC

A qualidade do hidrocarvão depende da ação hidrolítica e oxidativa da água, mas também da solubilização de componentes das matérias-primas bem como de produtos das reações de degradação termoquímica na fase aquosa, presente durante o processo de HTC (Reza *et al.*, 2014). Esta solubilização extensa de compostos orgânicos e inorgânicos confere a estas fases aquosas uma composição complexa que interessa caracterizar de forma a poder definir os métodos adequados para a sua remediação ou valorização. As fases aquosas dos diferentes ensaios de HTC realizados nesta dissertação, encontram-se representadas fotograficamente nas figuras 3.17, 3.18 e 3.19.

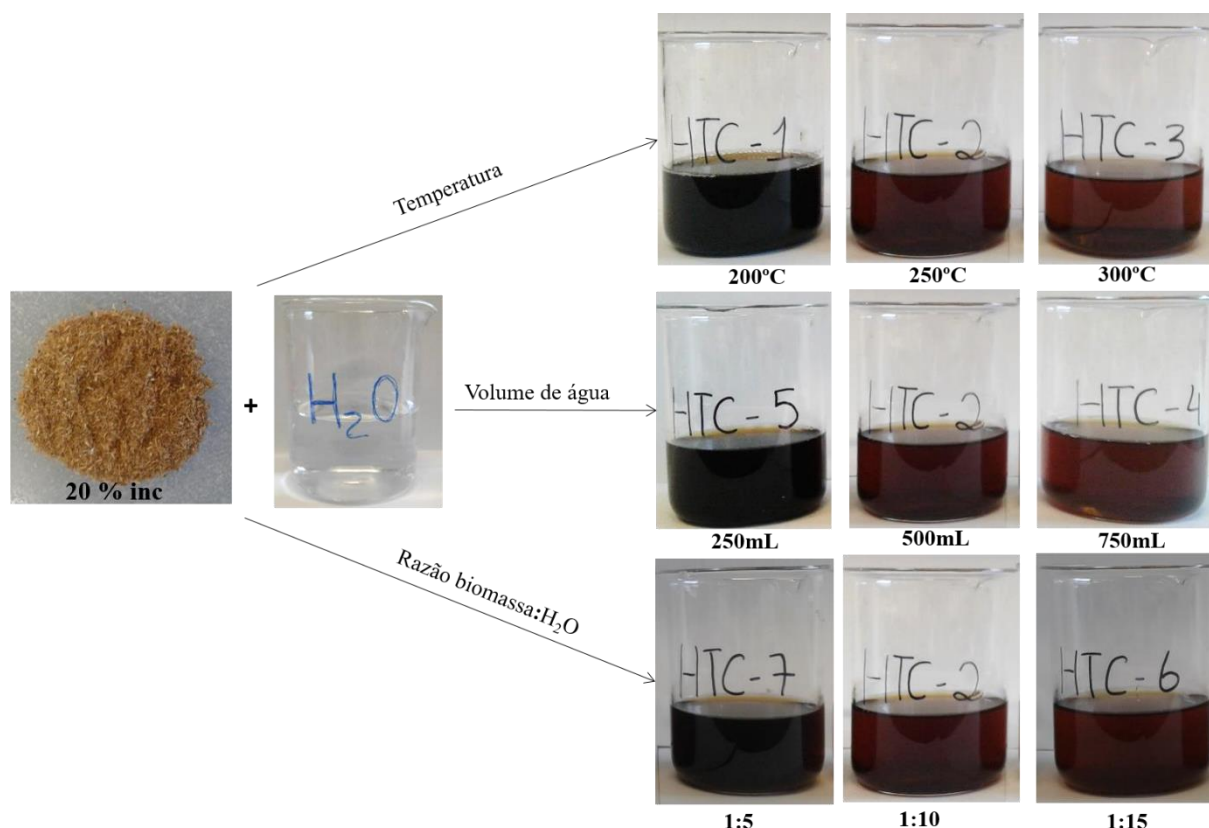


Figura 3.17: Representação das fases aquosas dos processos de HTC obtidas com a variação da temperatura, volume de água e razão biomassa: H₂O. 20 %inc – biomassa CMC com 20 % de incorporação do resíduo lipídico.

Caraterísticas como a coloração e o odor das fases aquosas de HTC variam com os diferentes parâmetros de processo estudados. Foi possível verificar uma diminuição na intensidade da cor com o aumento da temperatura, do volume de água adicionada e da proporção biomassa: água, sendo que as águas de processo para os valores mais elevados destes parâmetros, apresentam tonalidade castanha clara. A cor mais escura foi observada nos ensaios com temperatura de 200 °C, volume de água adicionada de 250 mL e razão biomassa: água de 1:5, podendo dever-se à ocorrência de reações de Maillard, onde aminoácidos e monómeros de açúcares interagem para produzir produtos solúveis, tais como aldeídos, furanos e piridinas, resultando em fases aquosas de cores e odores distintos (Sptizer *et al.*, 2018). A presença de compostos fenólicos em diferentes estados de oxidação também podem justificar essa cor escura (Valdantas, 2013).

O aumento na percentagem de resíduo lipídico como aditivo para a biomassa CMC, traduziu-se num ligeiro escurecimento da fase aquosa, como pode ser observado na figura 3.18. Além disso, a fase aquosa obtida no ensaio de HTC com amostra de biomassa CMC aditivado com 40 % do resíduo lipídico mostra ser mais turva, e apresenta um odor ligeiramente mais intenso.

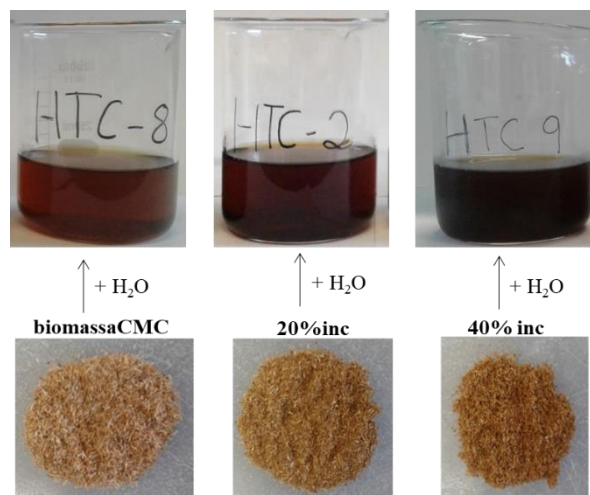


Figura 3.18: Representação das fases aquosas do processo de HTC obtidas com a variação da percentagem de incorporação do resíduo lipídico. Biomassa CMC - biomassa pura, 0% de incorporação.

As fases aquosas obtidas nos ensaios de HTC com variação do tipo de biomassa (biomassa CMC, casca de pinheiro e folhas de eucalipto), demonstraram semelhanças no aspeto visual, apresentando uma coloração castanha e alguma turbidez particularmente no caso das fases aquosas de folhas de eucalipto e casca de pinheiro.

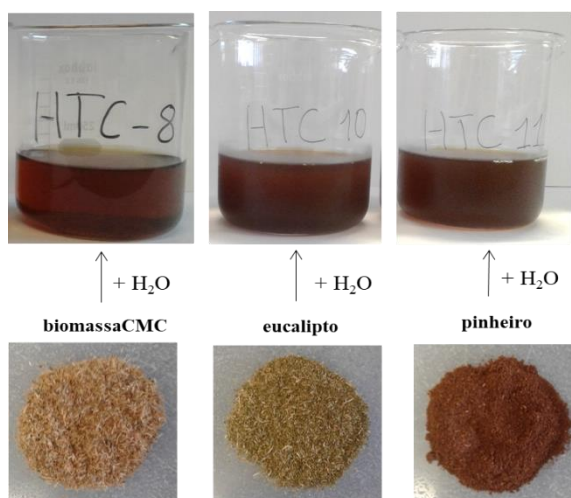


Figura 3.19: Representação das fases aquosas do processo de HTC obtidas com a variação da matéria prima.

A fase aquosa do processo de HTC é frequentemente definida como a água residual do processo e requer um tratamento adequado antes da descarga ou de aplicação em outros processos (Reza *et al.*, 2014). Assim a definição de características como pH, condutividade elétrica, compostos fenólicos totais, açúcares redutores, azoto total, fósforo total, CQO, CBO₅, sólidos totais, voláteis e fixos, composição mineral e composição orgânica é crucial para propor formas sustentáveis de gerir este efluente. Os

resultados relativos à caracterização físico-químicas das águas de processo obtidas nos ensaios de HTC encontram-se descritos no presente subcapítulo.

A gestão da água gerada no processo é considerada um dos desafios para a aplicação da HTC numa escala industrial (Makela *et al.*, 2018). Os principais compostos orgânicos encontrados nas fases aquosas do processo da HTC são derivados de furfural, substâncias fenólicas, açúcares e ácidos orgânicos (Reza et al., 2015).

3.2.4.1. Volume de fase aquosa, pH e condutividade elétrica

O volume de fase aquosa resultante da carbonização hidrotérmica nas várias condições testadas bem como o pH e condutividade destas soluções aquosas são apresentados na tabela 3.9.

Tabela 3.9: Caracterização das fases aquosas de HTC quanto ao pH e condutividade elétrica.

Parâmetro	Condições de ensaio	Volume de fase aquosa produzida (mL)	pH	Condutividade (mS/cm)
Temperatura	200 °C	370	4,7	3,0
	250 °C	375	3,6	2,6
	300 °C	450	3,6	2,7
Volume de água	250 mL	200	3,7	2,8
	500 mL	375	3,6	2,6
	750 mL	600	3,8	2,7
Razão biomassa/água	1:5	155	3,7	4,3
	1:10	375	3,6	2,6
	1:15	640	3,8	2,1
% Incorporação	Biomassa CMC	360	3,8	2,6
	20% inc	375	3,6	2,6
	40% inc	440	3,7	2,4
Tipo de biomassa	Biomassa CMC	360	3,8	2,6
	Eucalipto	405	4,1	2,4
	Pinheiro	370	3,5	1,1

O volume de fase aquosa obtida no processo de HTC foi obviamente influenciado pela quantidade de água adicionada ao reator, mas também pela temperatura e pela percentagem de incorporação de resíduo lipídico, contribuindo estes dois parâmetros para um aumento deste volume. O aumento da temperatura do processo promove uma maior decomposição das matérias-primas produzindo maiores concentrações de produtos solubilizáveis e também favorece o próprio processo de solubilização desses produtos. A protonação de grupos hidroxilo e subsequente eliminação de água, pode também ocorrer

nestas condições reacionais e contribui para o aumento de volume da fase aquosa. Diferenças menos acentuadas nos volumes de fase aquosa recolhida foram observadas nos ensaios com os diferentes tipos de biomassa.

O pH da solução aquosa variou entre 3,5 e 4,7, indiciando a solubilização de espécies ácidas, mas não se observou uma correlação positiva ou negativa entre este parâmetro e o volume de fase aquosa recolhida. A decomposição de compostos orgânicos durante a HTC em ácidos orgânicos gera um pH mais baixo que pode catalisar ainda mais a descarboxilação e a hidrólise da biomassa (Makela *et al.*, 2018). A condutividade da solução aquosa que variou entre 1,1 e 4,3 mS/cm, não apresentou uma correlação forte com o volume de fase aquosa produzida e pH, o que indica que várias espécies químicas iônicas ou polares, para além das que contribuem para o decréscimo ou aumento do pH, se dissolvem na fase aquosa, contribuindo para o aumento da sua condutividade. Desde logo os componentes minerais das cinzas, situam-se nessa categoria e a sua solubilização parcial na fase aquosa está demonstrada (Reza *et al.*, 2013; Kambo & Dutta, 2015; Nakason *et al.*, 2018). Considerando apenas os ensaios realizados a partir de biomassa CMC com 20% de incorporação de resíduo lipídico observou-se uma correlação negativa moderada entre a condutividade e o volume de fase aquosa ($\rho = 0,75$), uma indicação de que o efeito de diluição dos compostos solubilizados influencia esta propriedade.

A acidez da fase aquosa de HTC é verificada por Wilk & Magdziarz, registando valores de pH que variaram entre os 3,20 e 3,56. De acordo com estes autores, a acidez pode dever-se à dissolução do CO₂ formado na água e de ácidos orgânicos provenientes da degradação da biomassa, particularmente das frações celulose e hemicelulose (Wilk & Magdziarz, 2017). A temperaturas de HTC mais baixas (~ 200 °C), açúcares simples e hemiceluloses degradam-se em ácidos orgânicos simples, enquanto que a temperaturas mais altas (~ 250 °C) a lenhina inicia a sua decomposição originando compostos fenólicos que também contribuem para a diminuição do pH (Reza *et al.*, 2015). De acordo com Wang e colaboradores, o processo de HTC é considerado autocatalítico para a formação de ácidos orgânicos como o ácido fórmico, acético, láctico resultando numa diminuição do pH (Wang *et al.*, 2018b).

A acidez da fase aquosa pode contribuir para uma maior ou mais rápida degradação das frações de hemicelulose ou celulose (Makela *et al.*, 2018), mas pode reduzir a degradação da lenhina uma vez que esta é pouco reativa em meios ácidos (Wang *et al.*, 2018b).

O aumento na acidez da fase aquosa durante o processo de HTC é uma característica favorável à inclusão desta fase em processos de digestão anaeróbia, que são beneficiados pela presença de ácidos orgânicos. Assim, a matéria orgânica dissolvida pode ser considerada como um substrato para a produção de biogás, contribuindo para melhorar a eficiência energética e a sustentabilidade do processo de HTC (Baskyr *et al.*, 2014).

3.2.4.2. Teor de fenólicos totais

Os compostos fenólicos, bem como outros produtos intermediários, produzidos durante a HTC, são potencialmente tóxicos pelo que é necessário conhecer a composição da fase aquosa de HTC de forma a encontrar um destino viável e sustentável para este efluente (Reza *et al.*, 2014b). Na figura 3.20 apresentam-se os resultados obtidos na determinação dos compostos fenólicos totais da fase aquosa de HTC.

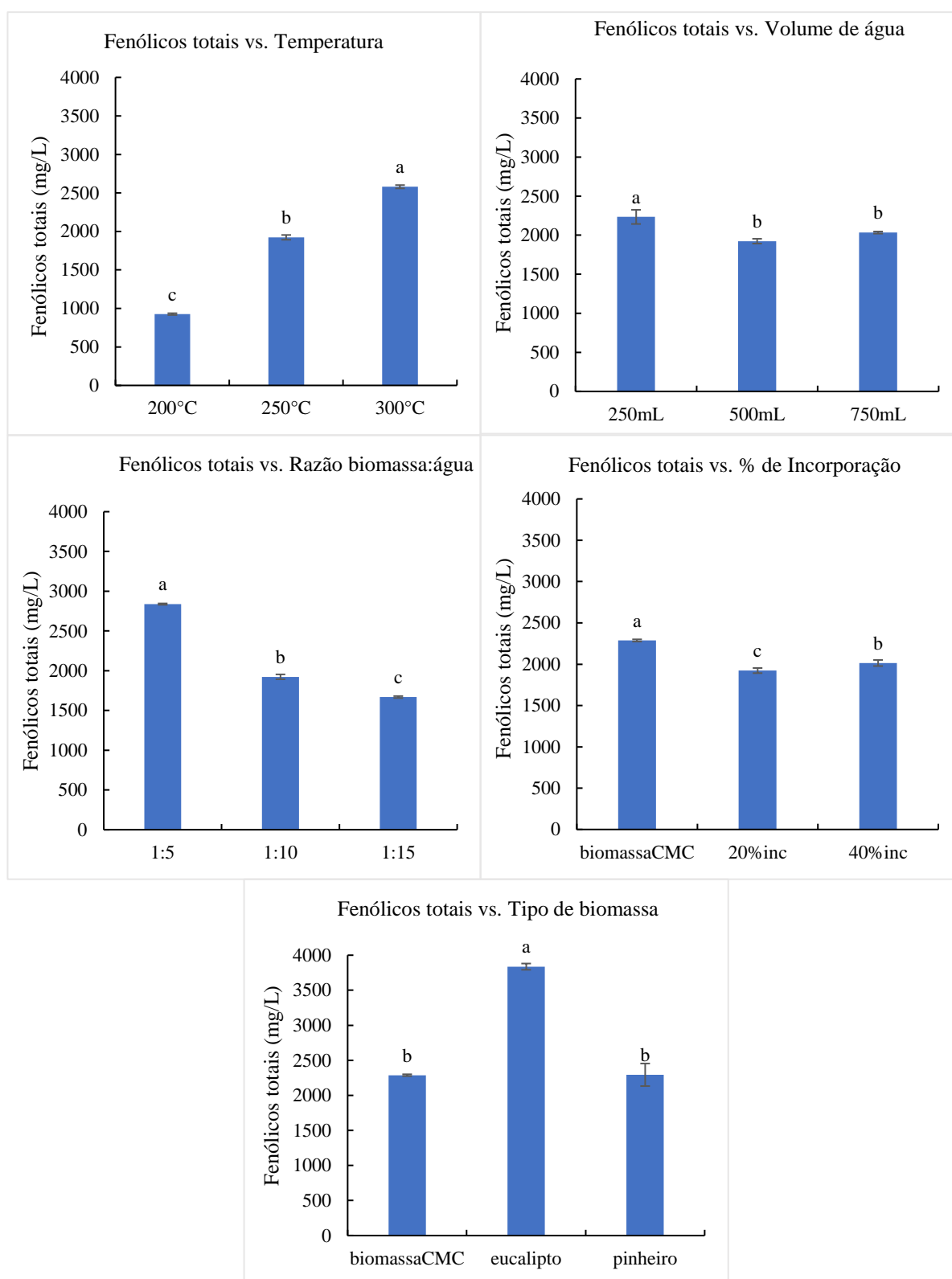


Figura 3.20: Teor de compostos fenólicos totais na fase aquosa do processo de HTC de acordo com os diferentes parâmetros testados. *Nota: Barras no mesmo gráfico classificadas com letras diferentes apresentam diferenças estatisticamente significativas ($p \leq 0,05$)*

O teor de fenólicos variou entre 926 mg/L para a fase aquosa resultante da conversão da biomassa CMC com incorporação de 20 % de resíduo lipídico, a 200 °C com uma razão biomassa: água de 1:10 e 3837 mg/L obtidos para a fase aquosa corresponde à HTC das folhas de eucalipto, a 250 °C, com a mesma razão biomassa: água.

O aumento da temperatura de reação provocou o aumento estatisticamente significativo da concentração de compostos fenólicos na fase aquosa, de $926,4 \pm 11,4$ mg/L até $2580,8 \pm 21,2$ mg/L, apesar do efeito de diluição devido ao aumento simultâneo do volume desta fase. A temperatura de reação afeta significativamente as propriedades físico-químicas da água (água subcrítica) presente no processo de HTC, alterando a sua difusividade, o que permite uma penetração mais fácil desta em meios porosos resultando na melhoria da decomposição da biomassa e consequente aumento da formação de compostos fenólicos (Kambo & Dutta, 2015; Wang *et al.*, 2018b; Reza *et al.*, 2015).

Quanto ao efeito do volume de água adicionada (mantendo a razão biomassa: água constante), no teor de fenólicos da fase aquosa, observou-se que apenas para a adição de 250 mL se obteve um teor de fenólicos de $2234,1 \pm 90,8$ mg/L, significativamente superior aos registrados, nos ensaios com adição de 500 mL e 700 mL de água. O aumento do volume de água adicionada de 500 mL para 700 mL não se traduziu numa alteração significativa da concentração de compostos fenólicos, o que sugere que nestas condições, o aumento simultâneo de biomassa e água no reator provoca um aumento da quantidade de compostos solubilizados, mas também do volume de fase aquosa produzida, resultando uma concentração de fenólicos aproximadamente constante.

O aumento da proporção biomassa: água conduziu a uma redução significativa do teor de fenólicos na fase aquosa, de $2837,7 \pm 8,6$ mg/L para $1668,8 \pm 12,2$ mg/L justificada por efeito de diluição destes compostos.

Relativamente à percentagem de incorporação de resíduo lipídico, observaram-se diferenças significativas no teor de compostos fenólicos da fase aquosa para as três condições testadas. As fases aquosas obtidas a partir de biomassa CMC com 20 % ou 40 % de incorporação do resíduo lipídico apresentaram teores de compostos fenólicos significativamente inferiores ao valor obtido para a fase aquosa resultante da conversão da biomassa CMC ($2287,5 \pm 13,3$ mg/L), pois a adição do resíduo lipídico reduz a fração da matéria-prima suscetível de se degradar para originar compostos fenólicos, e que corresponde tipicamente à fração lenhocelulósica. No entanto quando a % de incorporação de resíduo lipídico aumentou de 20 % para 40% não se observou uma amplificação deste efeito, mas sim a sua reversão. Este comportamento não regular já se tinha observado na análise de outros parâmetros e pode ser consequência da grande heterogeneidade do resíduo lipídico, e da instabilidade da emulsão formada. Os dados obtidos são consistentes com uma maior presença da componente lipídica no resíduo correspondente a 20% de incorporação, possivelmente por alguma separação física do óleo emulsificado que foi, portanto mais recolhido nessa percentagem de incorporação. Esta hipótese explica que a

formação de compostos fenólicos seja mais baixa para esta amostra, não só por limitações no acesso à fração lenhocelulósica como por menor conteúdo em componentes não lipídicos emulsificados que também podem contribuir para o teor de compostos fenólicos. De acordo com Xiao e colaboradores, os compostos fenólicos são formados durante o tratamento hidrotérmico da biomassa devido à despolimerização e repolimerização da lenhina, pelo que biomassas lenhocelulósicas apresentam maiores concentrações de fenólicos (Xiao *et al.*, 2012).

Quanto ao tipo de biomassa, a fase aquosa de HTC de folhas de eucalipto apresentou concentração significativamente maior de fenólicos ($3836,8 \pm 44,5$ mg/L), este resultado pode dever-se ao maior pH desta fase aquosa (4,10), comparativamente às restantes fases aquosas, o que favorece a degradação da fração de lenhina, que apresenta uma maior friabilidade a pH elevados (Reza *et al.*, 2015).

As elevadas concentrações de compostos fenólicos constatadas nas fases aquosas de HTC podem constituir um elemento valorizável, na medida em que estes compostos poderão ser isolados e recuperados, passando a constituir subprodutos de valor acrescentado, tornando o processo de HTC mais sustentável. Gini & Jothi afirmam que estes compostos exibem uma vasta gama de propriedades fisiológicas tais como, antialérgica, antimicrobiana, antitrombótica, anti-inflamatória, antiartrítica, antipirética, analgésica e antioxidante. São úteis no tratamento do cancro, de doenças cardiovasculares e neurodegenerativas e podem ser aditivados em produtos antienvhecimento e cosméticos no geral (Gini & Jothi., 2018).

3.2.4.3. Açúcares redutores, azoto total e fósforo total

Sob condições experimentais de tratamento hidrotérmico, os dissacarídeos e os polissacarídeos sofrem hidrólise, dando origem a monossacarídeos (frutose e glicose, por exemplo), isto é, açúcares redutores (Sevilla & Fuertes, 2009). Portanto, a fase aquosa da HTC contém açúcares hidrolisados e fermentáveis (Ergodan *et al.*, 2015). Além de açúcares, a fase aquosa da HTC contém também minerais e nutrientes dissolvidos como, por exemplo azoto e fósforo. Assim as fases aquosas obtidas na presente dissertação, foram caracterizadas quanto à concentração de açúcares redutores, azoto Kjeldahl e fósforo total, apresentando-se os resultados na tabela 3.10.

Tabela 3.10: Açúcares redutores, azoto Kjeldahl e fósforo total das fases aquosas de HTC de acordo com os parâmetros testados.

	Condições de ensaio	Açúcares redutores (mg/L)	N _{Kjeldahl} (mg/L)	P _{Total} (mg/L)
Temperatura	200 °C	7905,0 ± 173,2 ^b	80,3 ± 1,9 ^a	2,1 ± 10,1 ^a
	250 °C	9388,3 ± 202,2 ^a	74,1 ± 1,1 ^b	1,1 ± 0,4 ^b
	300 °C	6705,0 ± 346,4 ^c	42,3 ± 1,1 ^c	0,1 ± 0,0 ^c
Volume de água	250 mL	10221,7 ± 155,6 ^a	59,1 ± 1,1 ^b	1,0 ± 0,3 ^a
	500 mL	9388,3 ± 202,1 ^b	74,1 ± 1,1 ^a	1,1 ± 0,4 ^a
	750 mL	10255,0 ± 360,6 ^a	52,9 ± 1,1 ^c	0,1 ± 0,0 ^b
Razão biomassa/água	1:5	9721,7 ± 115,5 ^a	85,9 ± 1,9 ^a	9,9 ± 0,3 ^a
	1:10	9388,3 ± 202,1 ^a	74,1 ± 1,1 ^b	1,1 ± 0,4 ^b
	1:15	8221,7 ± 513,2 ^b	39,2 ± 1,9 ^c	0,1 ± 0,0 ^c
% Incorporação	Biomassa CMC	9688,3 ± 929,2 ^a	42,9 ± 0,0 ^c	3,0 ± 0,6 ^a
	20%inc	9388,3 ± 202,1 ^a	74,1 ± 1,1 ^a	1,1 ± 0,4 ^a
	40%inc	5594,7 ± 300,4 ^b	70,3 ± 2,2 ^b	1,4 ± 2,2 ^a
Tipo de biomassa	Biomassa CMC	9688,3 ± 929,2 ^a	42,9 ± 0,0 ^b	3,0 ± 0,6 ^c
	Eucalipto	7144,7 ± 549,1 ^b	109,5 ± 2,9 ^a	11,4 ± 0,2 ^a
	Pinheiro	4861,3 ± 401,0 ^c	6,9 ± 1,1 ^c	9,0 ± 0,8 ^b

Nota: Valores da mesma coluna correspondentes à variação do mesmo parâmetro (exemplo, temperatura) classificados com letras diferentes apresentam diferenças estatisticamente significativas ($p \leq 0,05$).

O teor de açúcares redutores, variou entre 4861,3 ± 401,0 mg/L e 10255,0 ± 360,6 mg/L, correspondendo à fase aquosa de HTC de casca de pinheiro e à fase aquosa onde o volume de água e massa de biomassa adicionada foi maior (750 mL e 75 g), verificando-se diferenças significativas entre algumas das condições testadas.

O processo de HTC favorece as reações de hidrólise, proporcionando a remoção das hemiceluloses. As moléculas de açúcar são os principais produtos hidrolisados das hemiceluloses e degradação da celulose da biomassa (Sevilla & Fuertes, 2009). Estes compostos podem depois sofrer reações de polimerização ou condensação, levando à formação de polímeros solúveis (Reza *et al.*, 2015).

Quando a temperatura de operação aumentou de 200 °C para 250 °C, o teor de açúcares da fase aquosa aumentou (de 7905,0 ± 173,2 mg/L para 9388,3 ± 202,2 mg/L), como consequência de uma degradação mais extensa da biomassa. No entanto, quando o processo foi realizado a 300 °C o teor de açúcares redutores da fase aquosa foi inferior (6705,0 ± 346,4 mg/L) ao obtido a 250 °C. Sabe-se que na presença de água subcrítica, as ligações glicosídicas β-(1-4) das hemiceluloses começam a ser quebradas a uma temperatura de aproximadamente 200 °C, produzindo monómeros de açúcar (Reza *et al.*, 2013; Zhao *et al.*, 2018), portanto nessa temperatura as hemiceluloses são parcialmente degradadas, resultando numa formação limitada de monómeros de açúcares. De acordo com Kambo e Dutta a degradação da hemicelulose aumenta com o aumento da temperatura, sendo que a 260 °C a degradação

desta é praticamente completa (Kambo & Dutta, 2015). A temperaturas mais elevadas (neste caso 300 °C), parte dos açúcares monoméricos formados podem envolver-se em reações secundárias com outros componentes da biomassa, como por exemplo as reações de Maillard que envolvem a formação de produtos de condensação entre açúcares e componentes azotados como os aminoácidos (Sptizer *et al.*, 2018), ou devido ao ambiente ácido, são convertidos em derivados de furfural e ácidos orgânicos de baixo peso molecular (Sevilla & Fuertes., 2009; Reza *et al.*, 2014; Reza *et al.*, 2015; Gao *et al.*, 2016).

O aumento da razão biomassa:água provocou uma diminuição na concentração de açúcares redutores, devido ao aumento de volume da fase aquosa. O aumento da incorporação de resíduo lipídico nas matérias-primas também provocou uma redução no teor de açúcares redutores por redução da fração celulósica disponível para sofrer hidrólise. A menor concentração de açúcares redutores na fase aquosa da HTC de casca de pinheiro pode estar relacionada com sua composição mais rica em lenhina (~ 41%) e menos rica em hemicelulose e celulose (Gao *et al.*, 2016; Ren *et al.*, 2017).

A elevada concentração de açúcares redutores, isto é, açúcares fermentáveis, é indicativa do potencial dessas fases aquosas em processos fermentativos, como a produção de bioetanol, desde que se utilizem métodos apropriados para remover compostos inibidores, como por exemplo os compostos fenólicos. O azoto e fósforo são nutrientes necessários para o desenvolvimento de plantas pelo que podem ser valorizados como fertilizantes (Zhang *et al.*, 2017).

Nos ensaios realizados, as fases aquosas apresentaram concentrações de azoto que variaram entre $6,9 \pm 1,1$ e $109,5 \pm 2,9$ mg/L, apresentando diferenças estatisticamente significativas, para os vários parâmetros testados. O teor de fósforo total da fase aquosa variou entre $0,1 \pm 0,0$ e $11,4 \pm 0,2$ mg/L, e a sua concentração também apresentou diferenças significativas para a maior parte das condições testadas. Wirth e Mumme obtiveram uma fase aquosa com 685,5 mg/L de azoto total, na HTC de silagem de milho, realizada a 220 °C (Wirth & Mumme, 2013), valor este bastante superior aos obtidos nesta dissertação. As concentrações mais baixas e mais elevadas de azoto foram obtidas nos ensaios com casca de pinheiro e folhas de eucalipto, $6,9 \pm 1,1$ mg/L e $109,5 \pm 2,9$ mg/L, respetivamente, o que deverá ser uma consequência da composição química e bioquímica destas matérias-primas. O menor teor de azoto na fase aquosa da casca de pinheiro ocorre porque uma fração deste elemento é recuperado no hidrocarvão correspondente. Isto foi atribuído ao aumento da alta temperatura, bem como à absorção de substâncias contendo azoto pelo hidrocarvão, o que reduz a sua concentração na água (Wang *et al.*, 2018c). Para as restantes matérias-primas e condições testadas o teor de azoto variou entre $42,3 \pm 1,1$ e $85,9 \pm 1,9$ mg/L e apresentou uma correlação negativa com a temperatura e a razão biomassa: água. A diminuição da concentração de azoto com o aumento da temperatura de 180 °C para 250 °C também foi constatada por Mau e colaboradores na HTC de camas de frango (Mau *et al.*, 2016). Relativamente à razão biomassa:água, a explicação para os valores obtidos pode basear-se no efeito diluição que ocorre com o aumento da quantidade de água face à biomassa. O efeito de concentração e diluição é

frequentemente relatado na HTC (Kambo & Dutta., 2015), o teor de azoto é significativamente reduzido na variação da razão devido à solubilização de substâncias contendo azoto na água (Yeoh *et al.*, 2018).

O baixo valor de fósforo total na fase aquosa obtida na maioria dos ensaios é explicado pela reação deste com metais multivalentes como cálcio, magnésio e ferro presentes na biomassa formando fosfatos insolúveis (Sptizer *et al.*, 2018). A concentração de fósforo mais elevada, cerca de $11,4 \pm 0,2$ mg/L, verificou-se na fase aquosa de HTC de folhas de eucalipto, devido em particular ao tipo e origem desta biomassa, que por se tratar de uma espécie vegetal cultivada essencialmente para a produção de madeira, recebe eventualmente cuidados especiais como uma maior fertilização e enriquecimento do solo, o que aumenta a disponibilidade dos minerais e nutrientes como N, P e K, que é posteriormente assimilada e acumulada pela biomassa. De acordo com Kambo & Dutta, o tipo de solo, a condição de cultivo e o tempo de colheita podem afetar significativamente a composição elementar inorgânica da biomassa (Kambo & Dutta., 2015).

Assim, tendo em conta as concentrações de azoto e fósforo, apenas a fase aquosa de HTC da casca de pinheiro poderia ser descarregada sem nenhum problema, visto ser o único efluente que corresponde aos limites impostos pelo Decreto-Lei 236/98 (10 mg/L P e 15 mg/L N). As fases aquosas com concentrações de N e P superior ao limite estipulado pelo Decreto-Lei 236/98, não podem ser descarregadas diretamente, pois constituem uma fonte de poluição, podendo causar problemas como a eutrofização de águas superficiais (Makela *et al.*, 2018).

3.2.4.4. Carência química e bioquímica de oxigénio (CQO e CBO₅)

A fase aquosa de HTC contém uma variedade de compostos orgânicos e alguns inorgânicos dissolvidos, que contribuem para o seu elevado teor de carbono orgânico dissolvido bem como para a sua elevada carência química e bioquímica de oxigénio (Zhao *et al.*, 2018). A carência química de oxigénio (CQO) pode atingir valores tão elevados como 90 a 100 g /L (De la Rubia *et al.*, 2018) e a carência bioquímica pode variar entre 11 a 14 g/ L (Fakkaew *et al.*, 2018), na HTC de lodo de esgoto.

Na figura 3.21 estão representados os resultados obtidos para CBO₅ e CQO da fase aquosa dos ensaios de HTC realizados.

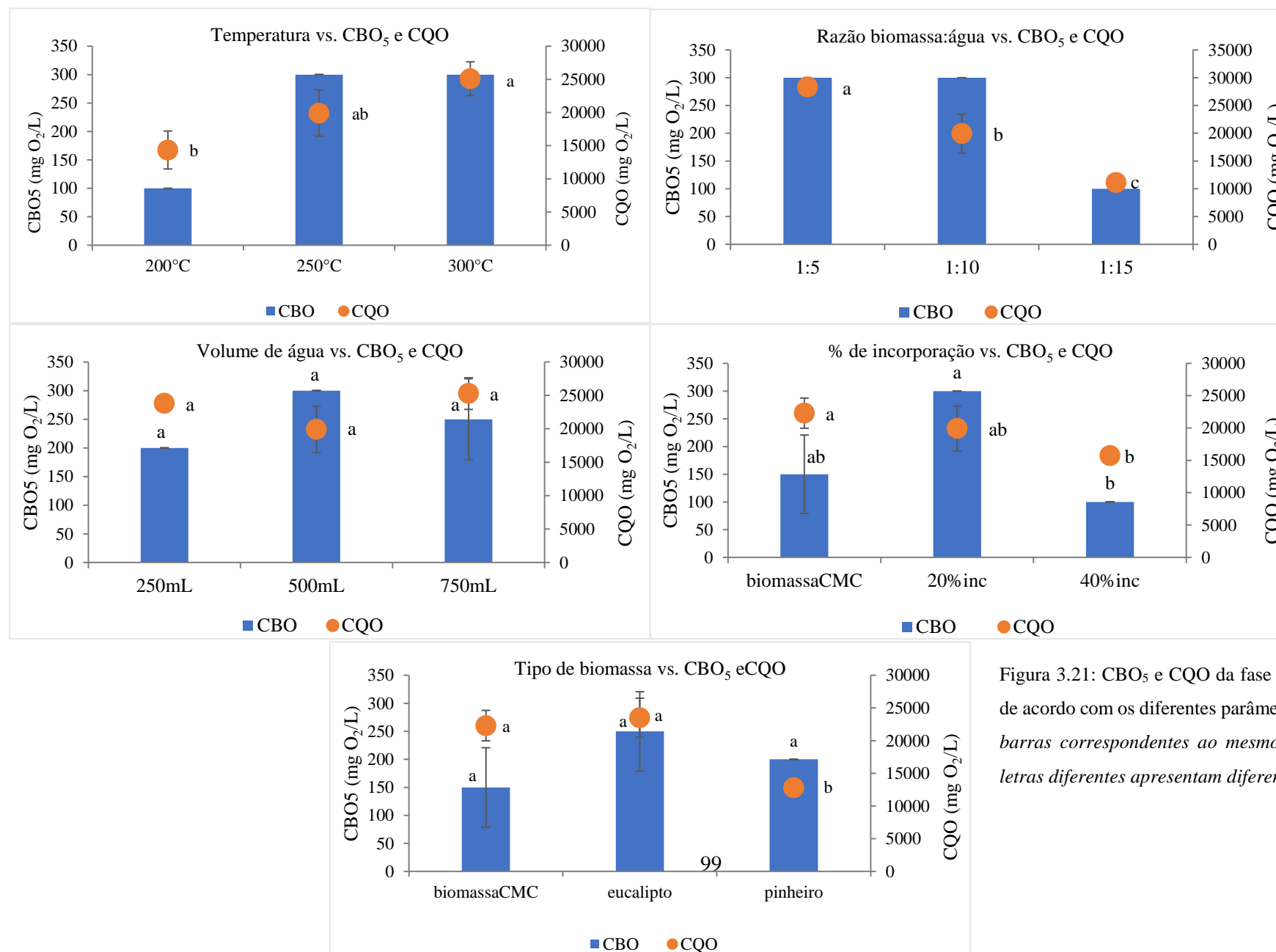


Figura 3.21: CBO₅ e CQO da fase aquosa do processo de HTC de acordo com os diferentes parâmetros testados. *Nota: Pontos e barras correspondentes ao mesmo gráfico, classificados com letras diferentes apresentam diferenças significativas ($p \leq 0,05$).*

É possível verificar que tanto a CBO₅ como a CQO aumentaram com o aumento da temperatura pois, como já foi indicado para parâmetros anteriores, o aumento da solubilização de compostos na fase aquosa compensa o efeito de aumento do volume dessa fase. A mesma tendência foi observada por Makela e colaboradores para a CBO₅ na HTC do lodo de fábricas de celulose e papel, a temperaturas entre 180 °C e 260 °C (Makela *et al.*, 2018). Em relação à CQO, as concentrações obtidas variaram entre 14347,7 ± 2857,3 mgO₂/L e 25093,3 ± 2542,9 mgO₂/L, correspondendo ao ensaio com 200 °C e 300 °C, respectivamente. Estes resultados vão de encontro aos obtidos por Mau e colaboradores na HTC de camas de frango, onde em ensaios realizados a 180 °C e 250 °C obtiveram valores de CQO de 19242 e 25151 mgO₂/L (Mau *et al.*, 2016).

A variação do volume de água e massa de biomassa dentro do reator, não apresentou um efeito significativo nos valores de CBO₅ e CQO.

Quanto à razão biomassa:água, o aumento da quantidade de água face à da biomassa permitiu a diminuição da CBO₅ de 300,0 ± 0,0 mgO₂/L para 100,0 ± 0,0 mgO₂/L, e uma diminuição de CQO de 28288,3 ± 489,6 mgO₂/L para 11095,3 ± 1360,8 mgO₂/L, por diluição dos compostos oxidáveis e biodegradáveis. Concentrações maiores de CQO e CBO₅ foram observados na HTC de aparas de choupou, a uma razão biomassa água de 1:5, temperatura de 220 °C e tempo de residência de 4 horas, onde Stemann e colaboradores obtiveram um CBO₁₀ de 24000 mg/L e um CQO de 50000 mg/L (Stemann *et al.*, 2013).

A concentração de CBO₅ e CQO foi significativamente menor nos ensaios com maior percentagem de incorporação do resíduo lipídico, 40 % de incorporação, obtendo-se valores de 100,0 ± 0,0 mgO₂/L e 15710,0 ± 228,6 mgO₂/L, respectivamente. O resíduo lipídico, como já foi referido, tem uma composição bioquímica distinta da biomassa CMC, apresentado uma grande fração de gorduras (ponto 3.1.2) que têm tipicamente baixa biodegradabilidade, justificando-se os valores de CBO₅ e CQO obtidos.

Verifica-se que para a variação do tipo de biomassa, a CBO₅ não apresentou diferenças significativas, ao contrário da CQO, em que o valor significativamente menor foi observado na fase aquosa de HTC de casca de pinheiro, cerca de 12820,7 ± 444,0 mgO₂/L. Este valor pode dever-se à elevada acidez que limita a degradação da lenhina da biomassa (Wang *et al.*, 2018b), a baixa mineralização da fase aquosa deste ensaio de HTC, bem como à menor fração de compostos orgânicos dissolvidos, como fenólicos e açúcares redutores, que contribuem para uma menor carga orgânica.

Quanto à biodegradabilidade dos compostos presentes na fase aquosa, representada pela razão CBO₅/CQO, verificou-se que no geral esta foi baixa, tendo-se destacado os ensaios a 250 °C (correspondente aos ensaios em que se variou a temperatura), 500 mL (para variação do volume de água adicionada), 1:10 (para variação da razão biomassa: água), 20 % inc (para variação da % de incorporação) e pinheiro (para variação do tipo de biomassa). Estes ensaios apresentaram uma razão CBO₅/CQO de cerca de 0,02. Resultado semelhante foi relatado na caracterização do lixiviado de aterro como matéria prima para HTC onde a razão CBO₅/CQO foi de cerca de 0,03, constituindo uma baixa

biodegradabilidade (Li *et al.*, 2014). Quando $CBO_5/CQO > 0,4$, significa que as águas residuais são bastante biodegradáveis e que podem ser tratadas de forma eficaz por um processo biológico (Pinto, 2014). A baixa biodegradabilidade verificada nas fases aquosas de HTC pode dever-se à elevada concentração de compostos fenólicos e à presença de substâncias inibidoras (Stemann et al., 2013; Pinto., 2014), que dificultam a aplicação de tratamento biológico nestes efluentes, sendo necessário encontrar outras vias de tratamento e destino final.

De modo geral, os resultados obtidos para CBO_5 e CQO na fase aquosa de HTC foram bastante superiores aos estabelecidos como limite de descarga para estações de tratamento de águas residuais, que segundo o Decreto-Lei 236/98 de 1 de agosto, são $150 \text{ mgO}_2/\text{L}$ para CQO e $40 \text{ mgO}_2/\text{L}$ de CBO_5 . A elevada carga orgânica presente nas fases aquosas de HTC impossibilita a sua descarga direta para o ambiente ou para estas estações de tratamento de águas residuais (Sousa, 2001).

3.2.4.5. Sólidos totais, voláteis e fixos

A quantificação de sólidos totais, voláteis e fixos é crucial na determinação do tratamento adequado para a fase aquosa da HTC, sendo uma medida tida em conta na gestão deste efluente. Os sólidos dissolvidos, ou totais, assim como os sólidos voláteis e fixos, foram quantificados de acordo com as condições em que as fases aquosas foram obtidas e os resultados podem ser observados na figura 3.22.

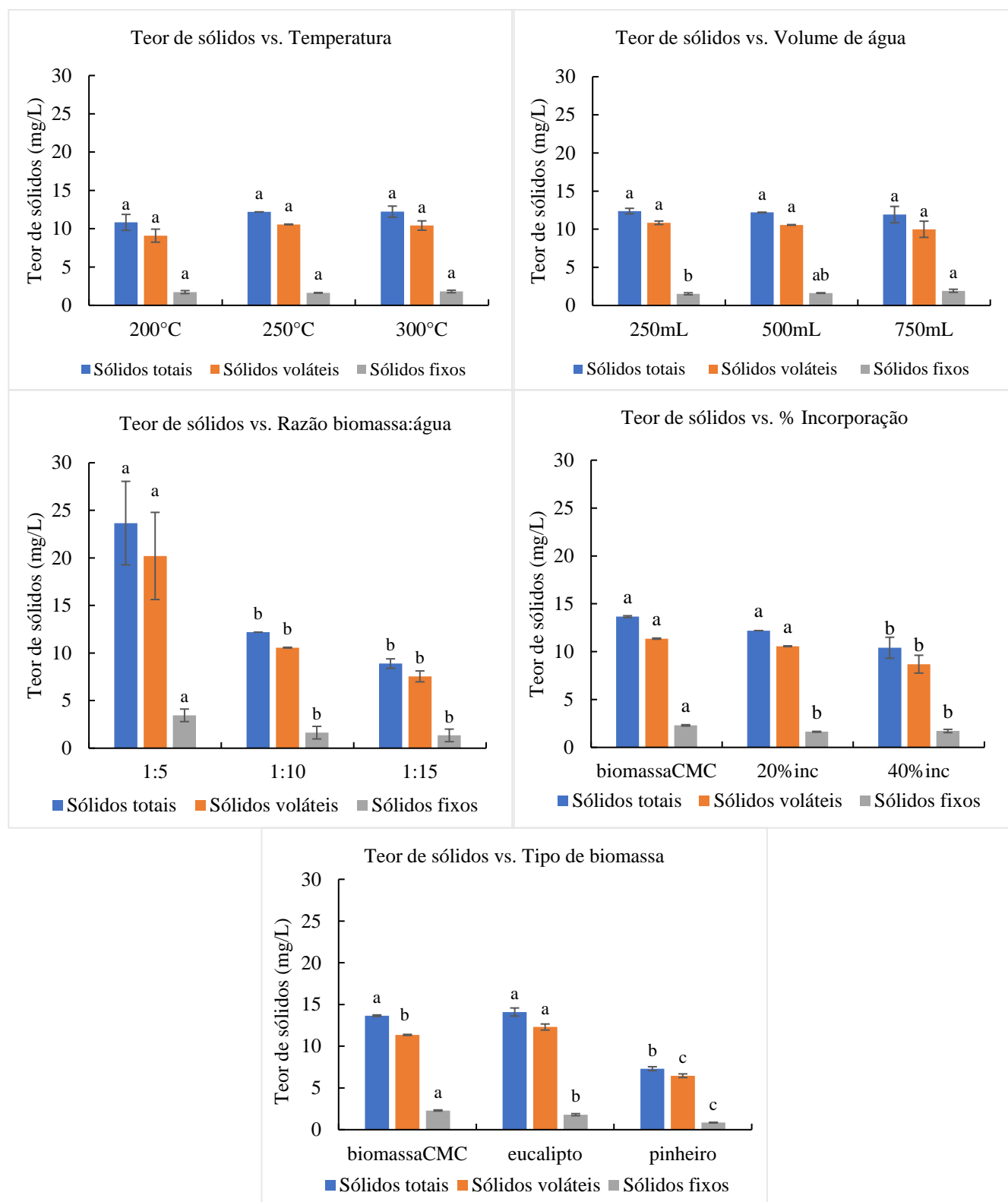


Figura 3.22: Sólidos totais, voláteis e fixos na fase aquosa do processo de HTC de acordo com os diferentes parâmetros testados. Nota: Barras da mesma cor classificadas com letras diferentes apresentam diferenças significativas ($p \leq 0,05$).

Tendo em conta a análise de variância (ANOVA), a variação da temperatura nas concentrações dos sólidos dissolvidos, não apresentou diferenças estatisticamente significativas.

A variação do volume de água adicionada também não alterou muito a concentração de sólidos dissolvidos, tendo-se verificado diferenças estatisticamente significativas apenas para os sólidos fixos, onde o valor significativamente menor diz respeito ao ensaio com 250 mL de água e 25 g de biomassa.

Na generalidade, dos teores de sólidos totais os resultados variaram entre $23,7 \pm 4,4$ mg/L e $7,3 \pm 0,2$ mg/L, quanto aos sólidos voláteis, entre $20,2 \pm 4,6$ mg/L e $6,5 \pm 0,2$ mg/L, e finalmente para sólidos fixos, entre $3,5 \pm 0,2$ mg/L e $0,9 \pm 0,3$ mg/L. As maiores concentrações dos sólidos dissolvidos dizem respeito ao ensaio com uma razão biomassa: água de 1:5, sendo as menores concentrações relativas ao ensaio com casca de pinheiro. As concentrações de sólidos dissolvidos obtidas nestes dois ensaios podem estar relacionadas com a condutividade elétrica verificada nas respetivas fases aquosas, uma vez que as moléculas ionizadas representam uma importante parte de sólidos dissolvidos (BASIN, 2007). De fato, a tendência constatada na concentração dos sólidos totais, voláteis e fixos é a mesma da condutividade, tendo a fase aquosa da HTC com casca de pinheiro e razão biomassa: água de 1:5 apresentado a menor e a maior condutividade elétrica, respetivamente. Os sólidos totais e voláteis medem também a quantidade de matéria orgânica presente no meio (Sousa, 2001), pelo que é plausível que a menor CQO e açúcares redutores presentes na fase aquosa da HTC de casca de pinheiro contribuam para uma menor concentração em sólidos totais. A maior concentração de sólidos totais e voláteis obtida com a menor razão biomassa: água pode dever-se também ao efeito de concentração associado ao menor volume e fase aquosa recolhida (Kambo & Dutta, 2015).

A elevada concentração de sólidos dissolvidos num efluente implica um pré-tratamento ou pré-processamento prévio antes da sua descarga, visto que a sua descarga direta constitui uma fonte excessiva de nutrientes, compostos tóxicos e metais pesados, contribui para o aumento da temperatura do meio recetor, o que pode provocar o desequilíbrio de ecossistemas aquáticos (BASIN, 2007).

3.2.4.6. Composição mineral

As concentrações de metais detetados nas fases aquosas de HTC (figura 3.23) confirmam que estes foram dissolvidos durante a reação, reduzindo a sua concentração nos hidrocarvões. A biomassa contém tipicamente teores relativamente elevados de metais alcalinos e alcalinoterrosos, especialmente Na, K, Ca e Mg (Hupa *et al.*, 2017), o que justifica as concentrações elevadas de Ca e K encontradas na fase aquosa de HTC.

Relativamente à fase aquosa obtida com a razão biomassa:água de 1:10, verificou-se que as concentrações de Ca, K e Mg foram cerca de metade das concentrações destes elementos obtidas com a razão 1:5, o que sugere não terem ocorrido efeitos de saturação da fase aquosa, quando se utiliza uma menor razão biomassa:água. Ao aumentar a quantidade de água adicionada para uma dada quantidade de biomassa não se observou uma maior dissolução da componente mineral, mas sim uma diluição dos compostos que também são dissolvidos quando se utiliza uma menor quantidade de água, nomeadamente, para a razão biomassa: água de 1:5. O efeito de diluição aqui verificado, é um fenómeno

frequentemente descrito no processo de produção de hidrocarvões (Kambo & Dutta, 2015). A maior condutividade elétrica verificada na fase aquosa com menor quantidade de água, pode estar relacionada com a maior concentração de íons inorgânicos (Mau *et al.*, 2016).

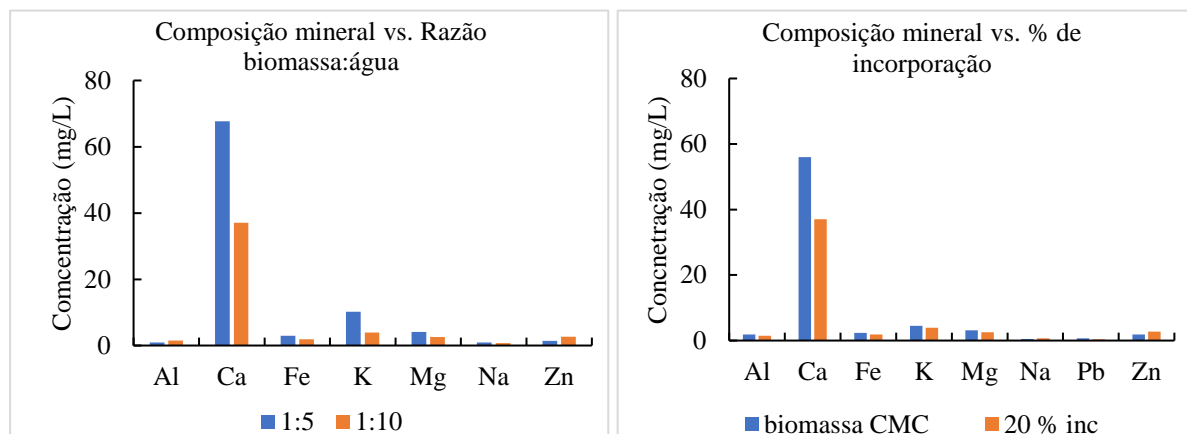


Figura 3.23: Composição mineral da fase aquosa do processo de HTC de acordo com a variação da razão biomassa: água e percentagem de incorporação.

Quanto à incorporação do resíduo lipídico, a adição de 20 % deste à biomassa CMC, traduziu-se numa menor dissolução da componente mineral na fase aquosa tanto por alteração das suas concentrações nas matérias-primas como por limitações à transferência de massa decorrentes da presença da componente lipídica. Por exemplo, a concentração de Ca que é o composto mais representativo, sofreu uma redução de cerca de 33,8 %, na fase aquosa obtida na HTC da biomassa CMC com 20 % de incorporação do resíduo lipídico, face à fase aquosa obtida na HTC com biomassa CMC (0 % de incorporação).

O hidrocarvão resultante da amostra com 20 % de incorporação do resíduo lipídico passa a integrar componentes lipídicos na sua estrutura porosa, tornando-se mais hidrofóbico o que poderia dificultar a transferência de componentes inorgânicos oxidados para a fase aquosa, explicando assim a menor concentração destes verificada nesta fase aquosa (Gollakota *et al.*, 2018).

A presença desta carga orgânica e inorgânica nos efluentes de HTC, tem justificado alguns estudos focados na sua utilização como fonte de nutrientes e matéria prima para digestão anaeróbia (Stemann *et al.*, 2013; Wirth & Mumme.,2013; Erdogan *et al.*, 2015; De la Rubia *et al.*, 2018; Sptizer *et al.*, 2018), contudo, a presença de inibidores e metais pesados continua a ser um dos principais problemas desta aplicação.

3.2.4.7. Identificação dos compostos orgânicos por GC-MS

Os compostos orgânicos presentes nas fases aquosas obtidas nos ensaios de HTC foram extraídos com solvente orgânico e derivatizados de forma a poderem ser analisados por cromatografia gasosa e espectrometria de massa e assim avaliar quais os componentes principais desta fração e quais os grupos

funcionais mais abundantes. Os resultados obtidos encontram-se descritos na tabela 3.11 e os cromatogramas correspondentes a cada fase aquosa estão representados no Anexo (Figuras A.5-A.12).

Tabela 3.11: Principais compostos orgânicos nas fases aquosas de HTC analisados por GC-MS. 20 % inc- biomassa CMC aditivada com 20 % do resíduo lipídico.

Área relativa (%)											Nº pico	Compostos	Peso molecular (g/mol)	CAS
Temperatura (°C)			Volume de água (mL)			Razão biomassa: água			% de Incorporação					
200	250	300	250	500	750	1:5	1:10	1:15	Biomassa CMC	20 % inc				
0,54	3,14	3,89	3,63	3,14	2,51	2,77	3,14	1,94	2,11	3,14	1	Ácido acético (TMS)	132	18147-36-9
0,04	0,48	0,86	0,40	0,48	0,30	0,27	0,48	0,19	0,18	0,48	2	Ácido propanóico, (TMS)	146	5683-30-7
-	-	-	0,20	-	-	-	-	0,12	-	-	3	Ácido 2-metilpropanóico (TMS)	160	16883-61-7
1,83	2,59	0,21	3,23	2,59	5,20	2,22	2,59	2,46	3,63	2,59	4	2-furaldeído/furfural	96	98-01-1
-	-	0,41	-	-	-	-	-	-	-	-	5	2-metil-1-propanol (TMS)	146	16883-61-7
-	0,82	-	0,39	0,82	0,41	0,21	0,82	0,37	0,18	0,82	6	1-butanol, (TMS)	146	1825-65-6
-	-	-	0,27	-	0,37	0,28	-	0,27	0,26	-	7	2,2,4,6,6-pentametilheptano	170	13475-82-6
-	-	-	0,28	-	-	0,10	-	0,20	0,13	-	8	Ácido 3-metil-3-butenóico	128	763-13-3
-	1,14	0,24	0,87	1,14	0,41	0,48	1,14	0,58	0,39	1,14	9	Ácido 2-pentenóico (TMS)	172	88239-45-6

(Tabela 3.11 continuação)

Área relativa (%)											Nº pico	Compostos	Peso molecular (g/mol)	CAS
Temperatura (°C)			Volume de água (mL)			Razão biomassa: água			% de Incorporação					
200	250	300	250	500	750	1:5	1:10	1:15	Biomassa CMC	20 % inc				
0,33	1,16	2,14	0,96	1,16	2,08	1,5	1,16	0,98	1,14	1,16	10	Fenol, (TMS)	166	1529-17-5
-	0,80	5,38	1,63	0,80	1,50	1,15	0,80	0,90	1,83	0,80	11	2- metoxifenol	124	90-05-1
-	0,37	0,81	0,44	0,37	0,51	0,22	0,37	0,47	0,35	0,37	12	4- metilfenol (TMS)	180	17902-32- 8
0,19	5,67	4,64	2,71	5,67	4,73	5,19	5,67	2,17	1,78	5,67	13	Ácido sórbito (TMS)	184	25436-26- 4
0,10	2,14	5,50	0,46	2,14	1,02	1,31	2,14	0,56	0,26	2,14	14	2- metoxifenol (TMS)	196	6689-37-8
-	0,11	0,65	-	0,11	-	-	0,11	-	-	0,11	15	Ácido benzóico (TMS)	194	2078-12-8

(Tabela 3.11 continuação)

Área relativa (%)											Nº pico	Compostos	Peso molecular (g/mol)	CAS
Temperatura (°C)			Volume de água (mL)			Razão biomassa: água			% de Incorporação					
200	250	300	250	500	750	1:5	1:10	1:15	Biomassa CMC	20 % inc				
-	2,62	0,43	4,02	2,62	4,85	1,96	2,62	3,33	5,32	2,62	16	Ácido 3- metilfurano-2- carboxílico (TMS)	198	-
-	0,96	0,64	0,60	0,96	0,82	0,59	0,96	0,85	0,97	0,96	17	Ácido 3-(3,4,5- trimetoxifenil) propanóico	240	25173- 72-2
3,32	5,86	4,55	7,01	5,86	2,47	0,59	5,86	6,96	4,75	5,86	18	m-anisaldeído, 4-TMS	224	6689- 43-6
0,52	1,23	2,27	1,92	1,23	1,29	0,72	1,23	1,78	1,82	1,23	19	1,1-Bis(3,4- dimetilfenil) etano	238	1742- 14-9
0,59	1,79	3,49	2,50	1,79	1,03	1,74	1,79	1,35	2,09	1,79	20	2- metoximandelato de etilo (TMS)	282	-
0,58	1,81	0,95	3,01	1,81	2,52	1,63	1,81	3,28	3,23	1,81	21	4-hidroxi-3,5- dimetoxibenzaldeído (TMS)	254	6651- 62-3
2,33	3,13	3,64	4,27	3,13	3,63	4,01	3,13	3,03	3,90	3,13	22	Ácido 2,3- dimetoxibenzóico (TMS)	254	-
1,11	2,45	3,57	1,53	2,45	1,39	1,45	2,45	1,24	1,05	2,45	23	3-vanilpropanol (TMS)	326	-
-	-	-	-	-	-	-	-	1,98	-	-	24	2,2'-metileno[6- tert-butil] -p-cresol	340	119- 47-1

O tipo de biomassa influencia a concentração e os tipos de compostos fenólicos presentes na fase aquosa de HTC. Compostos fenólicos como fenol, catecol, guaiacol e cresol são geralmente produzidos pela degradação da lenhina durante a HTC (Reza *et al.*, 2014b). Normalmente, a HTC da biomassa lenhosa produz fenol, enquanto a HTC da biomassa gramínea produz catecol e guaiacol. A composição de lenhina é geralmente diferente na biomassa lenhosa do que na biomassa herbácea e, portanto, produz diferentes substâncias fenólicas. Segundo Reza e colaboradores, na HTC de palha de trigo a 260 °C, tanto catecol como guaiacol são encontrados e sua concentração aumenta ligeiramente com o aumento do pH da água, devido à maior degradação da lenhina a valores de pH elevados (Reza *et al.*, 2015). As folhas de eucalipto apresentam uma estrutura lenhocelulósica semelhante à palha de trigo e a reação de HTC ocorre a 250 °C, pelo que a maior concentração dos compostos fenólicos verificado com esta biomassa ($3836,80 \pm 44,54$ mg/L) pode dever-se à formação de catecol e guaiacol. Além do mais, a fase aquosa de HTC de folhas de eucalipto apresenta um pH de 4,10, que é mais elevado que o pH registrado para a água de processo da HTC de biomassa CMC e casca de pinheiro, o que favorece a degradação da fração de lenhina.

Ácidos orgânicos, furfural, fenólicos, álcoois e aldeídos são os compostos dominantes. Uma composição semelhante é relatada por Becker e co-autores, na HTC de biomassas lenhocelulósicas, onde os principais compostos orgânicos da fase aquosa são ácidos orgânicos, furfural e fenólicos (Becker *et al.*, 2014).

➤ Temperatura

O conteúdo relativo dos ácidos orgânicos, como ácido acético, ácido sórbico, ácido 2,3-dimetoxibenzóico, e 2-metil-1-propanol, foi aumentado com o aumento da temperatura de reação de 200 °C para 300 °C. Estes ácidos são possíveis produtos de degradação de açúcares simples e derivados reativos de furfural (Reza *et al.*, 2014; Erdogan *et al.*, 2015), portanto uma maior temperatura permite uma maior degradação tanto de monômeros de açúcares como de derivados de furfural, formando mais compostos orgânicos ácidos. O furfural, apresentou o maior conteúdo relativo a 250 °C, o que indica que esta é a temperatura ideal para a produção desse composto. De acordo com Mariscal e co-autores, elevadas temperaturas inibem a produção de furfural (Mariscal *et al.*, 2016). Este composto é produzido principalmente pela desidratação e reações de contração do anel de pentose das hemiceluloses catalisadas por ácido, pelas reações D-glicose da celulose (Zhang *et al.*, 2018a) e pela degradação de polifenóis (Erdogan *et al.*, 2015). Os compostos fenólicos, nomeadamente, fenol, 2-metoxifenol e 4-metoxifenol, foram mais acentuados a temperaturas maiores (300 °C), devendo este aumento à degradação de partes da estrutura da biomassa contendo lenhina, via ligação éter ou quebra de ligação carbono-carbono, tal como ligação β -O-4 (Xiao *et al.*, 2012; Wu *et al.*, 2017). Chen e co-autores, confirmam o aumento de fenólicos com o aumento da temperatura de HTC de lodo de esgoto de 170 °C para 320 °C (Chen *et al.*, 2019). Os compostos fenólicos e derivados de furano, como furfural,

asseguram o mecanismo de desidratação, descarboxilação e reações de desmineralização verificados durante o processo de HTC, entrando em concordância com os resultados obtidos no diagrama de van Krevelen. Quanto aos álcoois, 1-butanol e 3-vanilpropanol, são os compostos identificados, sendo este último o dominante, apresentando o maior conteúdo relativo a temperatura de 300 °C. Os álcoois presentes na fase aquosa de HTC podem dever-se à destilação da biomassa lenhocelulósica. Ademais é propenso a conversão do propeno em butanal, que por sua vez é subsequentemente hidrogenado em 1-butanol (Sharma & Jasra., 2015). Os derivados de aldeídos, como m-anisalaldeído e 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeído, não foram afetados de forma linear pelo aumento da temperatura, verificando-se o maior conteúdo relativo à temperatura média de HTC, isto é, 250 °C. A reação de hidroformilação que ocorre a pressões elevadas por meio de metais (serve como catalisador) a partir de alquino, monóxido de carbono e hidrogênio, originam aldeídos (Sharma & Jasra, 2015), tendo em conta as condições de HTC é passível a presença destes compostos.

➤ **Volume de água**

O aumento do volume dentro do reator apresentou um efeito inconstante sobre o conteúdo relativo do ácido sórbico, ácido propanoico, ácido 3-metilfurano-2-carboxílico, ácido 2,3-dimetoxibenzóico, exceto o ácido acético que apresenta uma diminuição linear com o aumento do volume. Estes resultados podem ser correlacionados com os obtidos na caracterização da fase aquosa quanto aos açúcares redutores, CQO e CBO₅, uma vez que se verificou a mesma inconsistência dos resultados. Esta correlação existe, pois, a presença de açúcares permite a formação de ácidos orgânicos, quando degradados, e o conteúdo de oxigênio necessária para oxidar a matéria indica a presença de compostos orgânicos. Relativamente, aos compostos fenólicos, o fenol aumentou, o 4-metilfenol e o 2-metoxifenol variaram de forma inconstante com o aumento do volume. A inconsistência do conteúdo de alguns compostos fenólicos é explicada pelas reações de condensação, reticulação e eterificação que ocorrem durante HTC levando à diminuição ou aumento destes compostos (Wu *et al.*, 2017). O aumento do volume de água adicionada também teve um efeito inconstante sobre o conteúdo relativo dos álcoois, nomeadamente, 1-butanol e 3-vanilpropanol. A variação do conteúdo relativo de furfural, compostos fenólicos e álcoois podem dever-se meramente à quantidade de oloceluloses e lenhina disponíveis para a degradação/hidrólise (Sevilla & Fuertes, 2009; Akhtar & Amin, 2011), que aumenta com o aumento do volume de água. O conteúdo relativo de aldeídos foi maior no menor volume, devido à pressão gerada no processo de HTC que favorece a reação de hidroformilação.

➤ **Razão biomassa: água**

O aumento da razão água: biomassa parece favorecer a produção de ácidos orgânicos, como ácido acético, ácido sórbico e ácido benzoico, tendo apresentado o maior conteúdo relativo na proporção água biomassa 10:1. As concentrações de ácidos orgânicos, que são possíveis produtos de degradação de

açúcares, aumentam com a diminuição da concentração de açúcar (Reza *et al.*, 2014). A variação da razão biomassa: água pareceu não afetar de forma considerável o furfural e a sua influência sobre os fenólicos, como, fenol, 2-metoxifenol e 4-metilfenil foi inconstante, contudo o 1,1-Bis(3,4-dimetilfenil)etano aumentou com a razão. Estes fenólicos podem ser produzidos através da remoção de metais alcalinos e alcalinoterrosos pelo processo de lixiviação que promove as reações de homólise do *o-quinone methide* (o-QM) (Zhang *et al.*, 2018a). Como o processo de lixiviação e as reações químicas na HTC não foram lineares, é suscetível que a produção de fenólicos também não seja. Os álcoois, foram idealmente produzidos com uma razão biomassa água de 1:10. O aumento da razão de 1:5 para 1:15 permitiu obter um maior conteúdo relativo de aldeídos. Os conteúdos consideráveis de aldeídos verificados podem ser interessantes para o processo, tendo em conta a sua aplicação na indústria química (Sharma & Jasra, 2015).

➤ **Percentagem de incorporação**

A adição de 20% do resíduo lipídico à biomassa CMC, permitiu o aumento do conteúdo do ácido acético, ácido 2-pentenóico e ácido sórbico na fase aquosa de HTC. Enquanto o ácido 3-metilfurano-2-carboxílico diminuiu. O aumento que se verificou pode dever-se à composição do resíduo lipídico adicionado, que apresenta na sua constituição ácidos orgânicos, como ácido butanoico e entre outros, que quando sujeitas às condições de HTC decompõem em compostos de menor peso molecular. O furfural diminuiu com a incorporação, uma vez que este é produzido devido à degradação da biomassa lenhocelulósica, essencialmente hemiceluloses (Mariscal *et al.*, 2016), a diminuição da biomassa lenhocelulósica de 100 % para 80% reduziu a matéria disponível para a formação de furfural. Quanto aos compostos fenólicos, o fenol e 4-metoxifenol foram os compostos que se destacaram, apresentando um maior conteúdo relativo na fase aquosa de HTC de biomassa CMC pura. Como referido, os fenólicos são derivados da decomposição da estrutura da lenhina, pelo que é plausível o resultado obtido. Um maior conteúdo de álcoois foi constatado na fase aquosa de HTC em que se utiliza a biomassa CMC aditivada com 20 % do resíduo lipídico. Quanto aos aldeídos, o 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeído foi maior na fase aquosa de biomassa CMC pura, enquanto que o m-anisalaldeído foi maior na biomassa com 20% de incorporação. O maior conteúdo relativo de álcoois e aldeídos na biomassa aditivada, advém da degradação do glicerol presente no resíduo lipídico (Gollakota *et al.*, 2018).

De modo geral, verificou-se uma predominância de ácidos orgânicos, furfural, fenólicos e aldeídos na fase aquosa de HTC de biomassa lenhocelulósica aditivada com 20 % de resíduo lipídico e de biomassa lenhocelulósica pura. De acordo com Sharma e Jasra (2015) os aldeídos são aplicados na produção de álcoois, de solventes, detergentes, plastificantes e podem ainda ser utilizados na produção de aditivos para biocombustíveis (Sharma & Jasra., 2015). O Furfural pode ser aplicado como solvente, é interessante a sua aplicação na produção de biocombustíveis, como biodiesel e querosene, através da

oligomerização-hidrogenação de álcool furfurílico (Mariscal *et al.*, 2016). Os compostos fenólicos são atraentes para a utilização como polímeros, fibras de carbono e antioxidantes naturais, bem como compostos aromáticos verdes (Xiao *et al.*, 2012). Portanto, os compostos orgânicos identificados na fase aquosa de HTC, são matérias-primas renováveis, com valorização material e econômica, são do interesse das indústrias, o seu isolamento e recuperação pode ser considerada, podendo contribuir para a sustentabilidade do processo de HTC.

3.2.5. Remediação da fase aquosa de HTC por adsorção com carvão ativado

A composição das fases aquosas de HTC revelou-se problemática, uma vez que estas não podem ser diretamente descarregadas em estações de tratamento de águas residuais devido às concentrações elevadas de CQO, CBO₅, N e P que ultrapassam os limites estabelecidos pelo Decreto-Lei 236/98. Ademais, estes efluentes apresentaram compostos orgânicos, entre os quais se destacaram fenólicos totais e açúcares redutores e outros inibidores, que assim como referido nesta dissertação, limitam a sua aplicação.

Os compostos fenólicos são considerados poluentes prioritários, devido à sua elevada toxicidade, causando efeitos adversos e nocivos para organismos aquáticos e seres humanos, mesmo em baixas concentrações (Li *et al.*, 2012). Os fenólicos são poluentes relevantes devido à sua alta toxicidade, que pode causar efeitos adversos tanto para o homem quanto para a biota (Sellaoui *et al.*, 2018). Posto isto, a fase aquosa de HTC revela uma necessidade de tratamento, visando a remoção ou diminuição destas características tornando a aplicação desta exequível e sustentável.

Devido à sua simplicidade, baixo custo e alta eficiência, a adsorção tem sido amplamente utilizada na remoção de compostos fenólicos. O carvão ativado é o adsorvente microporoso mais comumente utilizado, tendo em conta a sua elevada área superficial, estrutura interna de poros bem desenvolvida e presença de grupos funcionais nas superfícies externa e interna do carvão, e portanto, a adsorção com carvão ativado é o método mais favorável para a remoção desses compostos (Li *et al.*, 2012; Kumar & Jena., 2016).

A fase aquosa obtida na carbonização hidrotérmica estudada nesta dissertação foi submetida a testes preliminares de remediação por adsorção de fenólicos totais, utilizando carvão ativado comercial. Os resultados são apresentados na figura 3.24, de acordo com a massa de carvão utilizada em cada coluna.

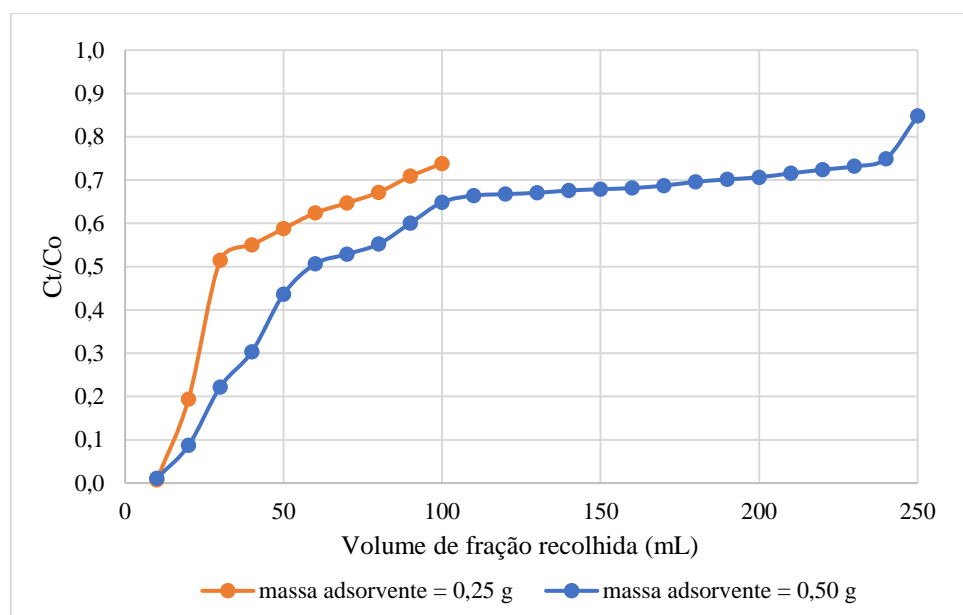


Figura 3.24: Cinética de adsorção dos compostos fenólicos totais na fase aquosa de HTC utilizando carvão ativado como adsorvente.

Relativamente aos ensaios de adsorção realizados, a utilização de uma maior massa de adsorvente (0,50 g), permitiu uma maior adsorção de compostos fenólicos, isto é, maior eficiência de remoção, face à adsorção com 0,25 g de carvão ativado. É de notar que com uma menor massa, quando se recolhem 100 mL de fração remediada, a C_t/C_0 é de 0,74, o que indica que a percentagem de remoção desse volume é de cerca de 26 %. Por outro, uma percentagem de remoção muito maior, 35%, onde C_t/C_0 é de 0,65, foi conseguida com o mesmo volume de fração remediada (100 mL), quando se aumenta a massa de adsorvente para 0,50 g.

A adsorção de compostos fenólicos em carvão ativado é controlada basicamente por interações físicas e químicas, em que tanto os microporos quanto as propriedades ácido-base da superfície têm um papel essencial no mecanismo do processo. Portanto, os resultados obtidos podem ser justificados pela relação entre a área superficial, a estrutura porosa e a massa de carvão, onde um incremento nesta última permite o aumento da área superficial e em certa medida, da porosidade.

Sendo a adsorção um processo no qual ocorre a transferência do adsorvato do fluido para a superfície do adsorvente onde vai sendo concentrado, uma maior porosidade e área superficial do adsorvente permitem uma maior transferência e concentração do adsorvato nos poros do adsorvente (Worch, 2012). De acordo com Sellaoui e colaboradores, a interação de compostos fenólicos com a superfície de carvão de área superficial baixa pode tornar-se difícil, portanto, a menor adsorção obtida com uma massa menor de adsorvente (0,25 g) pode ser explicada pela sua menor área superficial (Sellaoui *et al.*, 2018). Para além da influência da área superficial e da porosidade na adsorção, utilizando uma maior massa de carvão ativado, um outro mecanismo pode ser associado, nomeadamente atrações eletrostáticas,

impulsionado pelas interações entre os grupos funcionais do adsorvente e moléculas de compostos fenólicos. Um aumento nos grupos funcionais na superfície do carvão pode-se verificar com o aumento da massa deste, favorecendo a interação com moléculas de compostos fenólicos, contribuindo assim para uma maior adsorção destes compostos (Sellaoui *et al.*, 2018).

Apesar da maior adsorção de compostos fenólicos com a utilização de uma massa de carvão ativado de 0,50 g face à massa de 0,25 g, de modo geral, a adsorção destes compostos não deixa de ser fraca, uma vez que com apenas 250 mL da fração remediada (no caso da adsorção com 0,50 g de carvão) a C_t/C_0 é igual a 0,85, onde a percentagem de remoção de fenólicos foi de 15 %, aproximando-se do ponto de saturação, C_t/C_0 (0,95). Era expectável recolher um maior volume de fração remediada mantendo C_t/C_0 reduzido, o que não se verificou. As fases aquosas de HTC, tal como se verificou ao longo desta dissertação possuem uma grande diversidade de compostos, pelo que a fraca adsorção de compostos fenólicos se pode justificar pela “competição” das diferentes moléculas pela superfície porosa do carvão. A presença de grupos carboxilo (-COOH) e hidroxilo (-OH) na fase aquosa pode inibir a adsorção de fenólicos, bloqueando alguns poros, devido à afinidade destes com os grupos carbonilo do carvão, diminuindo assim, os poros disponíveis para a adsorção dos compostos fenólicos (Kumar & Jena., 2016).

A estrutura química dos compostos fenólicos inclui dois grupos químicos principais, isto é, o anel aromático e o grupo OH, que podem ser ativos na adsorção com carvão ativado (Sellaoui *et al.*, 2018). Estes compostos para além de poderem ser adsorvidos através da interação do anel aromático de fenol com grupos carbonilo (-CO) do carvão ativado, podem ser adsorvidos pela interação com locais básicos do carvão, carregados negativamente (Kumar & Jena., 2016). Em pH ácido, caso relatado nesta dissertação, os grupos inibidores (grupos carboxilo e hidroxilo) estão protonados, e, portanto, quando adsorvidos ocorre uma repulsão eletrostática entre os fenólicos de carga positiva e a superfície do carvão que passa a estar carregado positivamente, sendo que a principal consequência é uma baixa taxa de adsorção de compostos fenólicos (Tan *et al.*, 2015).

Li e colaboradores, num estudo de adsorção de fenol com grafeno, constataram que a pH baixo (< 4,0) a carga superficial do grafeno é positiva, tendo o analito uma elevada concentração do ião H^+ , ocorre competição entre H^+ e fenol reduzindo a interação adsorvente-adsorvato, e portanto a capacidade de adsorção de fenol é baixa (Li *et al.*, 2012). A competição entre iões carregados positivamente e iões de hidrogénio (H^+) pela superfície do adsorvente em analito de pH ácido foi também relatado por Gong e colaboradores no estudo da adsorção de Pb e azul de metileno com óxido de grafite (Gong *et al.*, 2015).

A capacidade de adsorção de compostos orgânicos, como fenólicos, depende de inúmeros fatores, como pH do meio, área superficial, porosidade do adsorvente, tempo de contato, assim como dos mecanismos de adsorção envolvidos. Assim sendo, descrever a adsorção desses compostos requer uma boa caracterização das propriedades do adsorvente e do meio. A baixa adsorção de compostos fenólicos

constatada tanto com massa de adsorvente de 0,25g como de 0,50 g poderia ser melhorada, fazendo variar o pH visto que este afeta o grau de ionização e a carga superficial do adsorvente, favorecendo a adsorção por atração eletrostática dos grupos COO^- do adsorvente (Tan *et al.*, 2015). Poder-se-ia otimizar as condições de ensaio variando parâmetros importantes na adsorção em contínuo, tais como a altura do leito, diâmetro da coluna, bem como o fluxo de efluente. Ainda, a combinação de diferentes metodologias de remoção de compostos fenólicos poderia ser interessante, nomeadamente, tratamento físico-químico (como precipitação, oxidação, troca iônica) seguido de um tratamento biológico (como biodegradação) (Zhang *et al.*, 2014).

Capítulo 4 - Conclusões finais e perspectivas futuras

Os resíduos utilizados neste estudo, nomeadamente a biomassa lenhocelulósica (biomassa CMC) e o resíduo resultante da filtração de OAU (resíduo lipídico), são maioritariamente depositados em aterro, constituindo uma perda de recursos naturais e de oportunidade económica de criação de valor.

A caracterização da biomassa lenhocelulósica e do resíduo lipídico permitiu verificar o elevado teor de humidade, baixo conteúdo carbónico e energético, característicos de biomassas cruas e de resíduos, indicando uma necessidade de pré-tratamento termoquímico como meio de melhorar essas características. A carbonização tradicional foi aplicada à biomassa CMC pura e à biomassa CMC aditivada com 10 %, 20 %, 30 % e 40 % do resíduo lipídico. Este processo de melhoramento revelou-se inadequado, uma vez que os biocarvões obtidos apresentaram elevados teores de cinzas, variando entre 5,05 % e 30,53 %. Estes teores de cinzas tornam os biocarvões produzidos inadequados a valorização energética, dadas as diversas questões operacionais relacionadas com elevados teores de cinzas no combustível, nomeadamente fenómenos de deposição, aglomeração e corrosão nos próprios equipamentos de conversão termoquímica.

Devido a estes resultados, a tecnologia da carbonização hidrotérmica (HTC) foi aplicada nas matérias-primas em estudo, com o intuito de produzir carvões de características combustíveis melhores e simultaneamente contornar a questão dos elevados teores de cinzas. As matérias primas utilizadas na HTC, nomeadamente a biomassa CMC, a biomassa CMC aditivada com 20 % e 40 % do resíduo lipídico, e duas biomassas florestais (folhas de eucalipto e casca de pinheiro), permitiram a obtenção de hidrocarvões de qualidade. Estes hidrocarvões apresentaram baixos teores de cinzas, que variaram entre $1,5 \pm 0,1$ % e $4,8 \pm 0,4$ %. Por outro lado, alguns dos hidrocarvões produzidos apresentaram características elementares melhores, com reduções significativas das razões O/C, quando comparados com as matérias primas originais. A temperatura revelou-se o parâmetro mais influente no conteúdo energético dos hidrocarvões, sendo que o maior poder calorífico foi determinado para o hidrocarvão produzido a 300 °C. A incorporação do resíduo lipídico mais elevada (40 %), também favoreceu o conteúdo energético tendo-se obtido um hidrocarvão com poder calorífico de 23,6 MJ/.

Considerando, de forma global, as características dos hidrocarvões produzidos neste trabalho, a aplicação da HTC nas matérias-primas estudadas, permitiu a produção de bicomcombustíveis de qualidade, com uma baixa componente mineral e com elevado poder calorífico. De acordo com os resultados obtidos, conclui-se que existe margem para a produção de hidrocarvões otimizados testando a utilização da biomassa CMC aditivada com 20% de resíduo lipídico, temperatura de processo de 300 °C e aplicando uma razão biomassa: água para 1:5.

Além da produção de hidrocarvão, a HTC produz efluentes líquidos que precisam de tratamento prévio antes da sua descarga direta, portanto a caracterização desses efluentes foi crucial para uma melhor compreensão da aplicação desta tecnologia de conversão termoquímica. A caracterização das fases

aquosas de HTC permitiu observar que, no geral, estas águas de processo apresentam pH ácido e teores bastante elevados de compostos fenólicos, açúcares redutores, azoto e fósforo. Através de análise cromatográfica, foi também possível determinar que os principais constituintes das fases aquosas de HTC são ácidos orgânicos, furfural, fenólicos, álcoois e aldeídos. Estas águas de processo apresentam assim, uma biodegradabilidade muito baixa, sendo que todas estas características impedem a sua descarga direta para estações de tratamento de águas residuais. Assim sendo, neste trabalho testou-se também a remediação dos compostos fenólicos deste efluente através de adsorção em carvão ativado comercial. Verificou-se uma percentagem de remoção de compostos fenólicos de 56 % em 50 mL de efluente remediado com 0,5 g de carvão ativado. Estes resultados são também indicativos da complexidade deste efluente, sendo clara a necessidade de, futuramente, realizar estudos mais aprofundados relativamente à sua descontaminação, quer seja por adsorção ou por outras técnicas de remediação.

A carbonização hidrotérmica como tecnologia de valorização energética de biomassa lenhocelulósica e resíduo lipídico resultante de filtração de OAU apresenta potencial para aplicação, dando origem a hidrocarvões com boas propriedades combustíveis para aplicações energéticas. A conversão de resíduos de baixa qualidade em produtos de valor agregado, quer seja económico social ou ambiental, representa uma questão fundamental no enquadramento da gestão de resíduos no conceito de economia circular.

Com a realização da presente dissertação, foi possível constatar o potencial das matérias-primas e das tecnologias de conversão termoquímica aplicadas, particularmente da carbonização hidrotérmica. Seria, portanto, interessante aprofundar alguns tópicos não explorados no decorrer deste trabalho, de forma a validar a viabilidade e sustentabilidade da carbonização hidrotérmica de resíduos de biomassa e resíduos lipídicos:

- Substituição da biomassa CMC utilizada como a matéria prima base desta dissertação, pela casca de pinheiro, inclusivamente testar a sua substituição nas diferentes incorporações com resíduo lipídico;
- Avaliação do potencial da fase aquosa como corretivo orgânico, fertilizante, matéria-prima para digestão anaeróbia ou produção de bioetanol;
- Avaliação da fase aquosa de HTC como fonte de produtos de valor acrescentado, como ácidos orgânicos, compostos fenólicos ou derivados de furano, testando o seu isolamento, purificação e recuperação;

- Testar diferentes tecnologias de remediação na fase aquosa de HTC;
- Estudar a eficiência energética e viabilidade económica do processo de HTC relativamente a resíduos lenhocelulósicos e lipídicos.

Referências bibliográficas

- Acharya, B., Dutta, A., & Minarete, J. (2015). Review on comparative study of dry and wet torrefaction. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 12, 26-37: <https://doi.org/10.1016/j.seta.2015.08.003>
- Ahmed, A., Bakar, M.S.A., Azad, A.K., Sukri, R.S., & Mahlia, T.M.I. (2018). Potential thermochemical conversion of bioenergy from Acacia species in Brunei Darussalam: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, (3): 3060-3076: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.032>
- Akhtar, J., & Amin, N.A.S. (2011). A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15: 1615-1624: doi: 10.1016/j.rser.2010.11.054
- Arteaga-Pérez, L.E., Grandón, H., Flores, M., Segura, C., & Kelley, S.S. (2017). Steam torrefaction of Eucalyptus globulus for producing black pellets: A pilot-scale experience. *Bioresourse Technology*, 238: 194-204: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.04.037>
- APA - Agência Portuguesa do Ambiente. (2015). Gestão de óleos alimentares usados. Acedido a 26 de janeiro, 2018: www.apambiente.pt
- Bach, Q., Skreiberg, Ø., & Lee, C. (2017). Process modeling and optimization for torrefaction of forest residues. *Energy*, 138: 348-354: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.07.040>
- Barbanera, M., Lascaro, E., Stanzione, V., Esposito, A., Altieri, R., & Bufacchi, M. (2016). Characterization of pellets from mixing olive pomace and olive tree pruning. *Renewable Energy*, 88: 185-191: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.11.037>
- BASIN - Boulder Area Sustainability Information Network. (2007). Information on Water Quality Parameters. Total Dissolved Solids. Acedido a 23 de outubro, 2018: <http://bcn.boulder.co.us/basin/data/BACT/info/TDS.html>
- Baskyr, I., Weiner, B., Riedel, G., Poerschmann, J., & Kopinke, F.D. (2014). Wet oxidation of char-water-slurries from hydrothermal carbonization of paper and brewer's spent grains. *Fuel Processing Technology*, 128: 425-431: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.07.042>
- Becker, R., Dorgerloh, U., Paulke, E., Mumme, J., & Nehls, I. (2014). Hydrothermal carbonization of biomass: Major organic components of the aqueous phase. *Chemical Engineering Technology*, 3, (3): 511-518: doi:10.1002/ceat.201300401

- Berge, N.D., Li, L., Flora, J.R.V., & Ro, K.S. (2015). Assessing the environmental impact of energy production from hydrochar generated via hydrothermal carbonization of food wastes. *Waste Management*, 43: 203-217: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.04.029>
- Bilgic, E., Yaman, S., Haykiri-Acma, H., & Kucukbayrak, S. (2016). Is torrefaction of polysaccharides-rich biomass equivalent to carbonization of lignin-rich biomass? *Bioresource Technology*, 200: 201-207: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.032>
- Boiler Company. (2015). Cogeração: Geração de energia elétrica através de vapor produzido em caldeiras. Acedido a 15 de janeiro, 2018: <http://www.boilercompany.com>
- Cai, J., Ele, Y., Yu, X., Bancos, S.W., Yang, Y., Zhang, X., Yu, Y., Liu, R., & Bridgwater, A.V. (2017). Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76: 309-322: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.072>
- Chaivatamaset, P., & Tia, S. (2015). The characteristics of bed agglomeration during fluidized bed combustion of eucalyptus bark. *Applied Thermal Engineering*, 75: 1134-1146: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2014.10.046>
- Channiwala, S.A., & Parikh, P.P. (2002). A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel*, 81 (8): 1051-1063: [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00131-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00131-4)
- Chen, W., & Kuo, P. (2011). Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass. *Energy*, 36, (2): 803-811: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.12.036>
- Chen, W., Lu, K., Liu, S., Tsai, C., Lee, W., & Lin, T. (2013). Biomass torrefaction characteristics in inert and oxidative atmospheres at various superficial velocities. *Bioresource Technology*, 146: 152-160: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.064>
- Chen, G., Liu, C., Ma, W., Zhang, X., Li, Y., Yan, B., & Zhou, W. (2014). Co-pyrolysis of corn cob and waste cooking oil in a fixed bed. *Bioresource Technology*, 166: 500-507: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.05.090>
- Chen, W., Peng, J., & Bi, X.T. (2015). A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44: 847-866: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.12.039>

- Chen, Z., Wang, M., Jiang, E., Wang, D., Zhang, K., Ren, Y., Jiang, Y. (2018). Pyrolysis of Torrefied Biomass. *Trends in Biotechnology*, TIBTEC 1677: 1-12: <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2018.07.005>
- Chen, D., Gao, A., Cen, K., Zhang, J., Cao, X., & Ma, Z. (2018b). Investigation of biomass torrefaction based on three major components: Hemicellulose, cellulose, and lignin. *Energy Conversion and Management*, 169: 228-237: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.063>
- Chen, H., Rao, Y., Cao, L., Shi, Y., Hao, S., Luo, G., & Zhang, S. (2019). Hydrothermal conversion of sewage sludge: Focusing on the characterization of liquid products and their methane yields. *Chemical Engineering Journal*, 357: 367-375: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.180>
- Chew, J.J., & Doshi, V. (2011). Recent advances in biomass pretreatment - Torrefaction fundamentals and technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, (8): 4212-4222: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.017>
- Comissão Europeia. (2010). Relatório da Comissão ao Conselho e ao Parlamento Europeu sobre os requisitos de sustentabilidade para o uso de fontes de biomassa sólida e gasosa em eletricidade, aquecimento e arrefecimento. Acedido a 04 de janeiro, 2018: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2010:0011:FIN:EN:PDF>
- Comissão Europeia. (2013). Biofuels should deliver greenhouse gas emission cuts and not compete with food. Acedido a 14 de novembro, 2017: 20130708STO16803
- Comissão Europeia. (2014a). Ação climática. Construir um mundo que nos agrada com um clima de que gostamos. Acedido a 04 de janeiro, 2018: <https://europa.eu/european-union/file/765>
- Comité Europeu de Normalização. (2018). CEN / TC 335 - Biocombustíveis sólidos.
- Cordero, T., Marquez, F., Rodriguez-Mirasol, J., & Rodriguez, J.J. (2001). Predicting heating values of lignocellulosics and carbonaceous materials from proximate analysis. *Fuel*, 80, (11): 1567-1571: [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00034-5](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00034-5)
- Correia, R., Gonçalves, M., Nobre, C., & Mendes, B. (2017). Impact of torrefaction and low-temperature carbonization on the properties of biomass wastes from *Arundo donax* L. and *Phoenix canariensis*. *Bioresource Technology*, 223: 210-218: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.046>
- De la Rubia, M.A., Villamil, J.A., Rodriguez, J.J., Borja, R., Mohedano, A.F. (2018). Mesophilic anaerobic co-digestion of the organic fraction of municipal solid waste with the liquid fraction from

hydrothermal carbonization of sewage sludge. *Waste Management*, 76: 315-322: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.046>

Decreto-Lei nº 62/2006 de 21 de março do Ministério da Economia e da Inovação. Diário da República nº 57(2006) – I Série -A.

Decreto-Lei nº 267/2009 de 29 de setembro do Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional. Diário da República nº 189 (2009) – I Série.

Decreto Lei nº 73/2011 de 17 de junho do Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território. Diário da República nº 116 (2011) – I Série.

DGEG - Direção Geral de Energia e Geologia. (2016). Balanço Energético de 2016. Acedido a 02 de janeiro, 2018: <http://www.dgeg.gov.pt/>

Demirbas, A. (2000). Effect of lignin content on aqueous liquefaction products of biomass. *Energy Conversion and Management*, 41, (15): 1601-1607: [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(00\)00013-3](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(00)00013-3)

Demirbas A. (2004). Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 30: 219–23: <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2003.10.004>

Diretiva (UE) 2009/28, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de abril de 2009, Jornal Oficial da União Europeia, L 140,2009.

Diretiva (UE) 2015/1513, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 09 de setembro de 2015, Jornal Oficial da União Europeia, L 239,2015.

Diretiva (UE) 2015/2193, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 25 de novembro de 2015, Jornal Oficial da União Europeia, L 313, 2015.

Du, S., Chen, W., & Lucas, J.A. (2014). Pretreatment of biomass by torrefaction and carbonization for coal blend used in pulverized coal injection. *Bioresource Technology*, 161: 333-339:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.090>

Entezari, A., Manizadeh, A., & Ahmadi, R. (2018). Energetical, exergetical and economical optimization analysis of combined power generation system of gas turbine and Stirling engine. *Energy Conversion and Management*, 159: 189-203: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.01.012>

Erdogan, E., Atila, B., Mumme, J., Reza, M.T., Toptas, A., Elibol, M., & Yanik J. (2015). Characterization of products from hydrothermal carbonization of orange pomace including anaerobic

digestibility of process liquor. *Bioresource Technology*, 196: 35-42: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.115>

European Environment Agency. (2016). The direct and indirect impacts of UE policies on land, EEA Report N° 8/2016. Acedido a 06 de janeiro, 2018: <http://www.eea.europa.eu/publications/impacts-of-eu-policies-on-land>

Eurostat. (2017). Waste statistics. Acedido a 12 de julho, 2018: http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Waste_statistics/pt

Fakkaew, K., Koottatep, T., & Polprasert, C. (2018). Faecal sludge treatment and utilization by hydrothermal carbonization. *Journal of Environmental Management*, 216: 421-426: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.09.031>

Fang, J., Zhan, L., Ok, Y.S., Gao, Bin. (2018). Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass. *Journal o Industrial and Engineering Chemistry*, 57: 15-21: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.08.026>

Ferreira, S., Moreira, N., & Monteiro, E. (2009). Bioenergy overview for Portugal. *Biomass and Bioenergy*, 33: 1567-1576: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.07.020>

Ferreira, S., Monteiro, E., Brito, P., & Vilarinho, C. (2017). Biomass resources in Portugal: Current status and prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 78: 1221-1235: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.140>

Funke, A., & Ziegler, F. (2010). Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuel, Bioproducts & Biorefining (Biofpr)*, 4: 160-177: <https://doi.org/10.1002/bbb.198>

García-Maraver, A., Popov, V., & Zamorano M. (2011). A review of European standards for pellet quality. *Renewable Energy*, 36, (12): 3537-3540: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.05.013>

García, R., Pizarro, C., Lavín, A. G., & Bueno, J. (2012). Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. *Bioresource Technology*. 103, (1): 429-258: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.10.004>

García, R., Pizarro, C., Lavín, A.G., & Bueno, J.L. (2017). Biomass sources for thermal conversion. Techno-economical overview. *Fuel*, 195: 182-189: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.01.063>

- Gao, P., Zhou, Y., Meng, F., Zhang, Y., Liu, Z., Zhang, W., & Xue, G. (2016). Preparation and characterization of hydrochar from waste eucalyptus bark by hydrothermal carbonization. *Energy*, 97: 238-245: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.12.123>
- Gil, M.V., García, R., Pevida, C., & Rubiera, F. (2015). Grindability and combustion behavior of coal and torrefied biomass blends. *Bioresource Technology*, 191: 205-212: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.117>
- Gini, T.G., & Jothi, G.J. (2018). Column chromatography and HPLC analysis of phenolic compounds in the fractions of *Salvinia molesta* mitchell. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, 5, (3): 197-203: <https://doi.org/10.1016/j.ejbas.2018.05.010>
- Gollakota, A.R.K., Kishore, N., & Gu, S. (2018). A review on hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, (1): 1378-1392: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.178>
- Gomez-Martin, A., Chacartegui, R., Ramirez-Rico, J., & Martinez-Fernandez, J. (2018). Performance improvement in olive stone's combustion from a previous carbonization transformation. *Fuel*, 228: 254-262: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.04.127>
- Gong, J., Zhang, Y., Jiang, Y., Zeng, G., Cui, Z., Liu, K., Deng C., Niu, Q., Deng, J., Huan, S. (2015). Continuous adsorption of Pb (II) and methylene blue by engineered graphite oxide coated sand in fixed-bed column. *Applied Surface Science*, 330: 148-157: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.068>
- Guo, S., Dong, X., Wu, T., & Zhu, C. (2016). Influence of reaction conditions and feedstock on hydrochar properties. *Energy Conversion and Management*, 123: 95-103: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.06.029>
- Han, J., Yao, X., Zhan, Y., Oh S., Kim L., & Kim, H. (2017). A method for estimating higher heating value of biomass-plastic fuel. *Journal of the Energy Institute*, 90: (2), 331-335: <https://doi.org/10.1016/j.joei.2016.01.001>
- Hill, S.J., Grigsby, W.J., & Hall, P. W. (2013). Chemical and cellulose crystallite changes in *Pinus radiata* during torrefaction. *Biomass and Bioenergy*, 56: 92-98: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.04.025>
- Hong, K., Jeon, H., Kim, H., & Lee, S.B. (2016). Preparation of waste cooking oil based biodiesel using microwave irradiation energy. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 42:107-112: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.07.035>

Hupa, M., O, Karlström., & Vainio, E. (2017). Biomass combustion technology development - It is all about chemical details. *Proceedings of the Combustion Institute*, 36, (1): 113-134:<https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.06.152>

IEA - International Energy Agency. (2017). World energy Outlook 2017. Acedido a 05 de janeiro, 2018: <https://www.iea.org/weo2017/#section-1-1>

INE - Instituto Nacional de Estatística. (2016). Estatística dos resíduos 2014.

INGENIUM. (2018, março/abril). Economia circular. II série, Nº 162, 24-41.

ISCC - International Sustainability et Carbon Certification. (2017). RED II: EU sustainability criteria for bioenergy. Acedido a 24 de abril, 2018: https://www.iscc-system.org/wp-content/uploads/2017/02/1-Volpi_RED-II-EU-Sustainability-Criteria-for-Bioenergy.pdf

Jenkins, B.M., Baxter, L.L., & Miles, T. (1998). Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology*, 54: 17 - 46: doi:10.1016/S0378-3820(97)00059-3.

Jonsson, R., & Rinaldi, F. (2017). The impact on global wood-product markets of increasing consumption of wood pellets within the European Union. *Energy*, 133: 864 - 878: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.05.178>

Kambo, H.S., & Dutta, A. (2015). A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45: 359 - 378: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.050>

Kannan, A., Gariepy, Y., & Raghavan, G.S. (2017). Optimization and characterization of hydrochar produced from microwave hydrothermal carbonization of fish waste. *Waste Management*, 65: 159-168: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.04.016>

Khan, A.A., Jong, W., Jansens, P.J., & Spliethoff, H. (2009). Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel Processing Technology*, 90, (1): 21-50: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.07.012>

Kim, Y., Jung, S., Jeong, J., Yang W., & Lee, U. (2015). Production of producer gas from waste cooking oil in a fluidized bed reactor: Influence of low-temperature oxidation of fuel. *Fuel*, 145: 125-131: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.020>

- Kumar, A., & Jena, H.M. (2016). Removal of methylene blue and phenol onto prepared activated carbon from Fox nutshell by chemical activation in batch and fixed-bed column. *Journal of Cleaner Production*, 137: 1246-1259: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.177>
- Li, L., Hale, M., Olsen, P., & Berge, N.D. (2014). Using liquid waste streams as the moisture source during the hydrothermal carbonization of municipal solid wastes. *Waste Management*, 34 (11): 2185-2195: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.06.024>
- Li, Y., Du, Q., Liu, T., Sun, J., Jiao, Y., Xia, Y., Xia, L., Wang, Z., Zhang, W., Wang K., Zhu H., & Wu, D. (2012). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto graphene. *Materials Research Bulletin*, 47, (8): 1898-1904: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.04.021>
- Li, Y., Jin, Y., Borrão, A., & Li, J. (2018). Influence of feed/inoculum ratios and waste cooking oil content on the mesophilic anaerobic digestion of food waste. *Waste Management*, 73: 156-164: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.12.027>
- Li, X., Wu, G., Yang, F., Meng, L., Huang, J., Zhang, H., Jin, Q., & Wang, X. (2019). Influence of fried food and oil type on the distribution of polar compounds in discarded oil during restaurant deep frying. *Food Chemistry*, 272: 12-17: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.08.023>
- Liang, W., Barta-Rajnai, E., Skreiberg, Ø., Khalil, R., Czégény, Z., Jakab, E., Barta, Z., & Grønli, M. (2017). Impact of Torrefaction on Woody Biomass Properties. *Energy Procedia*, 105: 1149-1154: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.486>
- Libra, J.A., Ro, K.S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N.D., Neubauer, Y., Titirici, M., Fühner, C., Bens, O., Kern, J., & Emmerich K. (2011). Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels*, 2, (1): 71-106: <https://doi.org/10.4155/bfs.10.81>
- Liu, Z., & Balasubramanian, R. (2012). Hydrothermal Carbonization of Waste Biomass for Energy Generation. *Procedia Environmental Sciences*, 16: 159-166: <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.022>
- Liu, Z., Quek, A., Hoekman, S. K., & Balasubramanian, R. (2013). Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization. *Fuel*, 103: 943- 949: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.069>

- Liu, X., Singh, S., Gibbemeyer, E.L., Tam, B.E., Urban, R.A., Bakshi, B.R. (2018). The carbon-nitrogen nexus of transportation fuels. *Journal of Cleaner Production*, 180: 790-803: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.090>
- Lu, K., Lee, W., Chen, W., Liu, S., & Lin, T. (2012). Torrefaction and low temperature carbonization of oil palm fiber and eucalyptus in nitrogen and air atmospheres. *Bioresource Technology*, 123: 98-105: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.07.096>
- Lu, Y., Tsai, M., & Chang, F. (2017). Forest Waste Derived Fuel with Waste Cooking Oil. *Energy Procedia*, 105: 1250-1254: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.434>
- Makela, M., Forsberg, J., Söderberg, C., Larsson, S.H., & Dahl, O. (2018). Process water properties from hydrothermal carbonization of chemical sludge from a pulp and board mill. *Bioresource Technology*, 263: 654-659: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.05.044>
- Marchetti, J.M., Miguel, V.U., & Errazu, A.F. (2007). Possible methods for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, (6): 1300-1311: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.08.006>
- Mariscal, R., Maireles-Torres, P., Ojeda, M., Sádaba, I., Granados, M.L. (2016). Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels. *Energy & Environmental Science*, 9: 1144-1189: doi: 10.1039/c5ee02666k
- Martinho, M., Gonçalves, M., & Silveira, A. (2000). Gestão integrada de resíduos. *Gestão de resíduos*. Lisboa. Universidade Aberta.
- Mau, V., Quance, J., Posmanik, R., Gross, A. (2016). Phases' characteristics of poultry litter hydrothermal carbonization under a range of process parameters. *Bioresource Technology*, 219: 632-642: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.08.027>
- Miller, G. (1959). Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar, (III).
- Miranda, M.T., Arranz, J.I., Román, S., Rojas, S., Montero, I., Lopez, M., Cruz, J.A. (2011). Characterization of grape pomace and pyrenean oak pellets. *Fuel Processing Technology*, 92 (2): 278-283: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.05.035>

- Molino, A., Nanna, F., & Villone, A. (2014). Characterization of biomasses in the southern Italy regions for their use in thermal processes. *Applied Energy*, 131: 180-188: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.06.013>
- Mohamed, O.A., Masood, S.H., & Bhowmik, J.L. (2017). Characterization and dynamic mechanical analysis of PC-ABS material processed by fused deposition modelling: An investigation through I-optimal response surface methodology. *Measurement*, 107: 128-141: <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2017.05.019>
- Monni, S., Pipatti, R., Lehtilä, A., Savolainen, I., Syri, S. (2006). Global climate change mitigation scenarios for solid waste management. Espoo 2006. VTT Publications 603.
- Monteiro, E., Mantha, V., & Rouboa, A. (2012). Portuguese pellets market: Analysis of the production and utilization constrains. *Energy Policy*, 42: 129-135: <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2011.11.056>
- Morais, S., Mata, T.M., Martins, A.A., Pinto, G.A., & Costa, C.A.V. (2010). Simulation and life cycle assessment of process design alternatives for biodiesel production from waste vegetable oils. *Journal of Cleaner Production*, 18, (13): 1251-1259: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2010.04.014>
- Nakason, K., Panyapinyopol, B., Kanokkantapong, V., Viriyaempikul, N., Kraithong, W., & Pavasant, P. (2018). Hydrothermal carbonization of unwanted biomass materials: Effect of process temperature and retention time on hydrochar and liquid fraction. *Journal of the Energy Institute*, 91, (5): 786-796: <https://doi.org/10.1016/j.joei.2017.05.002>
- Nhuchhen, D, R., & Salam, P, A. (2012). Estimation of higher heating value of biomass from proximate analysis: A new approach. *Fuel*, 99: 55-63: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.04.015>
- Nizamuddin, S., Baloch, A.H, Griffin, G.J., Mubarak, N.M., Bhutto, A.W., Abro, R., Mazari, S.A., & Ali, B.S. (2017). An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73: 1289-1299: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.122>
- Nobre, C., Gonçalves, M., Mendes, B. Vilarinho, C., & Teixeira, J. (2015). Torrefaction effects on composition and quality of biomass wastes pellets. In Vilarinho, Castro & Russo (Eds). *Wastes: Solutions, Treatments and Opportunities* (171-176). London: Taylor & Francis Group.
- Nunes, L.J.R., Matias, J.C.O., & Catalão, J.P.S. (2014a). Mixed biomass pellets for thermal energy production: A review of combustion models. *Applied Energy*, 127: 135-140: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.04.042>

- Nunes, L.J.R., Matias, J.C.O., & Catalão, J.P.S. (2014b). A review on torrefied biomass pellets as a sustainable alternative to coal in power generation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40: 153-160: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.181>
- Nunes, L.J.R., Matias, J.C.O., & Catalão, J.P.S. (2016). Wood pellets as a sustainable energy alternative in Portugal. *Renewable Energy*, 85: 1011-1016: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.07.065>
- Olsson, O., Hillring, B., & Vinterbäck., J. (2011). European wood pellet market integration: A study of the residential sector. *Biomass and Bioenergy*, 35, (1): 153-160: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.08.020>
- Olumayegun, O., Wang, M., & Kelsall, G. (2016). Closed-cycle gas turbine for power generation: A state-of-the-art review. *Fuel*, 180: 694 -717: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.074>
- Özyuğuran, A., & Yaman, S. (2017). Prediction of Calorific Value of Biomass from Proximate Analysis, *Energy Procedia*, 107: 130-136: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.12.149>
- Pahla, G., Ntuli, F., & Muzenda, E. (2018). Torrefaction of landfill food waste for possible application in biomass co-firing. *Waste Management*, 71: 512-520: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.10.035>
- Parikh, J., Channiwalla, S.A., Ghosal G.K. (2005). A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. *Fuel*, 84, (5): 487-494: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.10.010>
- Patel, M., Zhang, X., & Kumar, A. (2016). Techno-economic and life cycle assessment on lignocellulosic biomass thermochemical conversion technologies: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53: 1486-1499: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.070>
- Peng, L., Wang, Y., Lei, Z. & Cheng, G. (2012). Co-gasification of wet sewage sludge and forestry waste in situ steam agent. *Bioresource Technology*, 114: 698-702: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.03.079>
- Phanphanich, M., & Mani, S. (2011). Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass. *Bioresource Thechnology*, 102, (2): 1246-1253: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.028>
- Pinto, V.M.S. (2014). Caraterização, avaliação da biodegradabilidade e tratamento de águas residuais da indústria de conservas de peixe. (Tese de Mestrado). Instituto Politécnico de Bragança, Bragança: <http://hdl.handle.net/10198/11526>

Pohlmann, J.G., Osório, E., Vilela, A.C.F., Diez, M.A., & Borrego, A.G. (2014). Integrating physicochemical information to follow the transformations of biomass upon torrefaction and low-temperature carbonization. *Fuel*, 131: 17-27: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.04.067>

Portaria nº 187-A/2014 de 17 de setembro do Ministério do Ambiente, Ordenamento do Território e Energia. Diário da República nº179 (2014) – Iª Série.

Prins, M.J., Ptasiński, J.K., & Janssen, F.J.J.G. (2006). More efficient biomass gasification via torrefaction. *Energy*, 31, (15): 3458-3470: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.03.008>

Priss, J., Rojacz, H., Klevtsov, I., Dedov, A., Winkelmann, H., & Badisch, E. (2014). High temperature corrosion of boiler steels in hydrochloric atmosphere under oil shale ashes. *Corrosion Science*, 82: 36-44: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.12.016>

Proskurina, S., Heiminö, J., Schipfer, F., & Vakkilainen, E. (2017). Biomass for industrial applications: The role of torrefaction. *Renewable Energy*, 111: 265-274: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.015>

Qi, J., Zhao, J., Xu, Y., Wang, Y., & Han, K. (2018). Segmented heating carbonization of biomass: Yields, property and estimation of heating value of chars. *Energy*, 144: 301-311: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.12.036>

Quercus - Associação Nacional de Conservação da Natureza. Óleos Alimentares Usados. Acedido a 28 de janeiro, 2018: <http://www.quercus.pt/fileiras-residuos/3617-oleos-alimentares-usados>

Rabaçal, M., Fernandes, U., & Costa, M. (2013). Combustion and emission characteristics of a domestic boiler fired with pellets of pine, industrial wood wastes and peach stones. *Renewable Energy*, 51: 2010-226: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.09.020>

Ramos, A., Monteiro, E., Silva, V., & Rouboa, A. (2018). Co-gasification and recent developments on waste-to-energy conversion: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, (1): 380-398: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.07.025>

Ren, X., Meng, J., Chang, J., Kelley, S.S., Jameel, H., & Park, S. (2017). Effect of blending ratio of loblolly pine wood and bark on the properties of pyrolysis bio-oils. *Fuel Processing Technology*, 167: 43-49: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.06.025>

Reza, M.T., Lynam, J.G., Uddin, M.H., & Coronella, C.J. (2013). Hydrothermal carbonization: Fate of inorganics. *Biomass and Bioenergy*, 49: 86-94: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.12.004>

- Reza, M.T., Becker, W., Sachsenheimer, K., & Mumme, J. (2014). Hydrothermal carbonization (HTC): Near infrared spectroscopy and partial least-squares regression for determination of selective components in HTC solid and liquid products derived from maize silage. *Bioresource Technology*, 161: 91-101: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.008>
- Reza, M.T., Wirth, B., Lüder, U., & Werner, M. (2014b). Behavior of selected hydrolyzed and dehydrated products during hydrothermal carbonization of biomass. *Bioresource Technology*, 169: 352-361: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.07.010>
- Reza, M.T., Rottler, E., Herklotz, L., & Wirth B. (2015). Hydrothermal carbonization (HTC) of wheat straw: Influence of feedwater pH prepared by acetic acid and potassium hydroxide. *Bioresource Technology*, 182: 336-344: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.024>
- Rodrigues, A., Loureiro, L. & Nunes, L.J.R. (2018). Torrefaction of woody biomasses from poplar SRC and portuguese roundwood: Properties of torrefied products. *Biomass e Bioenergy*, 108: 55-65: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.11.005>
- Rudolfsson, M., Boren, E., Pommer, L., Nordin, A., & Lestander, T.A. (2017). Combined effects of torrefaction and pelletization parameters on the quality of pellets produced from torrefied biomass. *Applied Energy*, 191: 414-424: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.01.035>
- Ruiz, D., Miguel, G.S., Corona, B., & López, F.R. (2018). LCA of a multifunctional bioenergy chain based on pellet production. *Fuel*, 215: 601-611: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.050>
- Sabil, K.M., Aziz, M.A., Lal, B., & Uemura, Y. (2013). Effects of torrefaction on the physiochemical properties of oil palm empty fruit bunches, mesocarp fiber and kernel Shell. *Biomassa and Bioenergy*, 56: 351-360: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.05.015>
- Sangon, S., Ratanavaraha, S., Ngamprasertsith, S., & Prasassarakich, P. (2006). Coal liquefaction using supercritical toluene–tetralin mixture in a semi-continuous reactor. *Fuel Processing Technology*, 87 (3): 201-207: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.07.007>
- Saidur, R., Abdelaziz, E., Demirbas, A., Hossain, M. S., & Mekhilef, S. (2011). A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15: 2262–2289: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.02.015>
- Samuelsson, R., Burvall, J., & Jirjis, R. (2006). Comparison of different methods for the determination of moisture content in biomass. *Biomass and Bioenergy*, 30, (11): 929-934: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2006.06.004>

- Sani, J., Sokoto, A.M., Tambuwal, A.D., & Garba, N.A. (2017). Effect of NiO/SiO₂ on thermo-chemical conversion of waste cooking oil to hydrocarbons. *Heliyon*, 3, (5): e00304: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2017.e00304>
- Saqib, N, U., Baroutian, S., & Sarmah, A.K. (2018). Physicochemical, structural and combustion characterization of food waste hydrochar obtained by hydrothermal carbonization. *Bioresourc Technology*, 266: 357-363: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.06.112>
- Sellaoui, L., Kehili, M., Lima, E.C., Thue, P.S., Bonilla-Petriciolet, A., Lamine, A.B., Dotto, G.L., & Erto, A. (2018). Adsorption of phenol on microwave-assisted activated carbons: Modelling and interpretation. *Journal of Molecular Liquids*: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.098>
- Sevilla, M & Fuertes, A.B. (2009). Chemical and Structural Properties of Carbonaceous Products Obtained by Hydrothermal Carbonization of Saccharides. *Chemistry A European Journal*, 15: 4195-4203: <https://doi.org/10.1002/chem.200802097>
- Sharma, S.K., & Jasra, R.V. (2015). Aqueous phase catalytic hydroformylation reactions of alkenes. *Catalysis Today*, 247: 70-81: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.07.059>
- Sheng, C., & Azevedo, J.L.T. (2005). Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. *Biomass and Bioenergy*, 28, (5), 499-507: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.11.008>
- Singleton, V.L., & Rossi, J.A. (1965). Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, 16, (3): 144-158.
- Sktani, Z.D.I, Rejab, N.A., Ratnam, M.M., & Ahmad, Z.A. (2018). Fabrication of tougher ZTA ceramics with sustainable high hardness through (RSM) optimisation. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 74: 78-86: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.03.006>
- Smith, A.M., Sing, S., & Ross, A.B. (2016). Fate of inorganic material during hydrothermal carbonisation of biomass: Influence of feedstock on combustion behaviour of hydrochar. *Fuel*, 169: 135-145: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.12.006>
- Sousa, E.R. (2001). Noções sobre qualidade da água. Disponível via Instituto Superior Técnico em: https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/282093452030576/Nocoos_Qualidade_Agua_ERS.pdf
- Sptizer, R, Y., Mau, V., Gross, A. (2018). Using hydrothermal carbonization for sustainable treatment and reuse of human excreta. *Journal of Cleaner Production* (205): 955-963: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.126>

Ssgane, H., Zumpf, C., Negri, M, C., Campbell, P. (2016). The economics of growing shrub willow as a bioenergy buffer on agricultural fields: A case study in the Midwest Corn Belt. *Biofuels, Bioproducts & Biorrefining*, 10: 776-789: doi: 10.1002/bbb.1679

Statistical Report. (2017). Fuels Europe. Oil &Energy.

Stirling, R.J., Snape, C.E., & Meredith W. (2018). The impact of hydrothermal carbonisation on the char reactivity of biomass. *Fuel Processing Technology*, 177: 152-158: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.04.023>

Sun, Y., Gao, B., Yao, Y., Fang, J., Zhang, M., Zhou, Y., Chen, H., & Yang, L. (2014). Effects of feedstock type, production method, and pyrolysis temperature on biochar and hydrochar properties. *Chemical Engineering Journal*, 240: 574-578: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.081>

Tan, Y.H., Abdullah, M.O., Nolasco-Hipolito, C., & Taufiq-Yap, Y.H. (2015a). Waste ostrich- and chicken-eggshells as heterogeneous base catalyst for biodiesel production from used cooking oil: Catalyst characterization and biodiesel yield performance. *Applied Energy*, 160: 58-70: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.09.023>

Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y & Yang, Z. (2015b). Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*, 125: 70-85: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058>

Valdantas, S. (2013). Capacidade antioxidante e compostos fenólicos de madeiras com uso enológico: influência do grau de tosta. Disponível via Unicersidade de Évora em: <https://dspace.uevora.pt/rdpc/bitstream/10174/10917/1/FIM.pdf>

Van der Stelt. M.J.C., Gerhauser, H., Kiel, J.H.A., & Ptasinski, K.J. (2011). Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. *Biomass and Bioenergy*, 35, (9): 3748-3762: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.06.023>

Vargas-Moreno, J. M., Callejón-Ferre, A. J., Pérez-Alonso, J., Velázquez-Martí, B. (2012). A review of the mathematical models for predicting the heating value of biomass materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, (5): 3065–3083: doi: 10.1016/j.rser.2012.02.054.

Vejahati, F., Katalambula, H., & Gupta, R. (2012). Entrained-Flow Gasification of Oil Sand Coke with Coal: Assessment of Operating Variables and Blending Ratio via Response Surface Methodology. *Energy Fuels*, 26, (1): 219-232: doi: 10.1021/ef201277y

Viana, H., Vega-Nieva, D.J., Torres, L.O., Lousada, J., & Aranha, J. (2012). Fuel characterization and biomass combustion properties of selected native woody shrub species from central Portugal and NW Spain. *Fuel*, 102: 737-745: doi: 10.1016/j.fuel.2012.06.035

Vollhardt, K.P.C. & Schore, N.E. (2007). Organic Chemistry: Structure and Function, W. H. Freeman, New York.

Xiao, L., Shi, Z., Xu, F., Sun, R. (2012). Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 118: 619-623: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.060>

Xing, F., Kumar, A., Huang, Y., Chan, S., Ruan, C., Cu, S., & Fan, X. (2017). Flameless combustion with liquid fuel: A review focusing on fundamentals and gas turbine application. *Applied Energy*, 193: 28-51: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.02.010>

Xue, G., Kwapinska, M., Kwapinski, W., Czajka, K.M., Kennedy, J., & Leahy, J.J. (2014). Impact of torrefaction on properties of *Miscanthus giganteus* relevant to gasification. *Fuel*, 121: 189-197: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.12.022>

Wang, T., Li, Y., Zhang, J., Zhao, J., Liu, Y., Sun, L., Liu, B., Mao, H., Lin, Y., Li, Y., Li, W., Ju, M., & Zhu, F. (2018a). Evaluation of the potential of pelletized biomass from different municipal solid wastes for use as solid fuel. *Waste Management*, 74: 260-266: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.11.043>

Wang, T., Zhai, Y., Zhuc, Y., Li, C., & Zenga, G. (2018b). A review of the hydrothermal carbonization of the biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90: 223-247: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.071>

Wang, T., Zhai, Y., Zhu, Y., Peng, C., Xu, B., Wang, T., Li, C., & Zeng G. (2018c). Influence of temperature on nitrogen fate during hydrothermal carbonization of food waste. *Bioresource Technology*, 247: 182-189: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.076>

Wang, J., Zhong, Z., Zhang, B., Ding, K., Xue, Z., Deng, A., & Ruan, R. (2017). Upgraded bio-oil production via catalytic fast co-pyrolysis of waste cooking oil and tea residual. *Waste Management*, 60: 357-362: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.09.008>

- Weber, K., & Quicker, P. (2018). Properties of biochar. *Fuel*, 217: 240-261: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.054>
- Wiednar, K., Naisse, C., Rumpel, C., Pozzi, A., Wieczorek, P., & Glaser, B. (2013). Chemical modification of biomass residues during hydrothermal carbonization – What makes the difference, temperature or feedstock? *Organic Geochemistry*, 54: 91-100: <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.10.006>
- Wilk, M., & Magdziarz, A. (2017). Hydrothermal carbonization, torrefaction and slow pyrolysis of *Miscanthus giganteus*. *Energy*, 140, (1): 1292-1304: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.03.031>
- Wirth, B.B & Mumme, J. (2013). Anaerobic Digestion of Waste Water from Hydrothermal Carbonization of Corn Silage. *Applied Bioenergy*, 1, (1): 1-10: doi: 10.2478/apbi-2013-0001
- Worch, E. (2012). Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling. Berlin: De Gruyter: <https://doi.org/10.1515/9783110240238>
- Wu, K., Zhang, X., & Yuan, K. (2018). Effects of process parameters on the distribution characteristics of inorganic nutrients from hydrothermal carbonization of cattle manure. *Journal of Environmental Management*, 209: 328-335: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.12.071>
- Wu, Q., Yu, S., Hao, N., Jr. Tyrone, W., Meng, X., Li, M., Pu, Y., Liu, S., & Ragauskas, A.J. (2017). Characterization of products from hydrothermal carbonization of pine. *Bioresource Technology*, 244, (1): 78-83: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.138>
- Yan, W., Perez, S., & Sheng, K. (2017). Upgrading fuel quality of moso bamboo via low temperature thermochemical treatments: Dry torrefaction and hydrothermal carbonization. *Fuel*, 196: 473-480: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.02.015>
- Yeoh, K., Shafie, S.A., Al-attab, K.A., & Zainal, Z.A. (2018). Upgrading agricultural wastes using three different carbonization methods: Thermal, hydrothermal and vapothermal. *Bioresource Technology*, 265: 365-371: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.06.024>
- Yin, C. (2011). Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. *Fuel*, 90, (3): 1128-1132: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.11.031>
- Yu, K, L., Lau, B. F., Show, P.L., Ong, C., Ling, T. C., Chen, W., Ng, P.P.E., & Chang, J. (2017). Recent developments on algal biochar production and characterization, *Bioresource Technology*, 246: 2-11: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.009>

- Zaini, I.N., Novianti, S., Nurdawati, A., Irfhamna, A.R., Aziz, M., & Yoshikawa, K. (2017). Investigation of the physical characteristics of washed hydrochar pellets made from empty fruit bunch. *Fuel Processing Technology*, 160, (1): 109-120: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.02.020>
- Zhang, C., Ho, S., Chen, W., Xie, Y., Liu, Z., & Chang. (2018a). Torrefaction performance and energy usage of biomass wastes and their correlations with torrefaction severity index. *Applied Energy*, 220: 598-604: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.03.129>
- Zhang, Y., Xu, X., Cao, L., Sik, Y.O., & Cao, X. (2018b). Characterization and quantification of electron donating capacity and its structure dependence in biochar derived from three waste biomasses. *Chemosphere*, 211: 1073 – 1081: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.033>
- Zhang, D., Huo, P., & Liu, W. (2016). Behavior of phenol adsorption on thermal modified activated carbon. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 24, (4): 446-452: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.11.022>
- Zhang, L., Wang, Q., Wang, B., Yang, G., Lucia, L.A., & Chen, J. (2015). Hydrothermal carbonization of corncob residues for hydrochar production. *Energy & Fuels*, 29: 872-876: doi: 10.1021/ef502462p
- Zhang, X., Zhang, L., & Li, A. (2017). Hydrothermal co-carbonization of sewage sludge and pinewood sawdust for nutrient-rich hydrochar production: Synergistic effects and products characterization. *Journal of Environmental Management*, 201, (1): 52-62: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.06.018>
- Zhao, K., Li, Y., Zhou, Y., Guo, W., Jiang, H., Xua, Q. (2018). Characterization of hydrothermal carbonization products (hydrochars and spent liquor) and their biomethane production performance. *Bioresource Technology*, 267: 9-16: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.006>
- Zhong, G., Yang, P., & Liu, Y. (2018). Heat transfer and pressure drop correlations by means of response surface methodology. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 119: 312-332: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.11.025>

Anexo

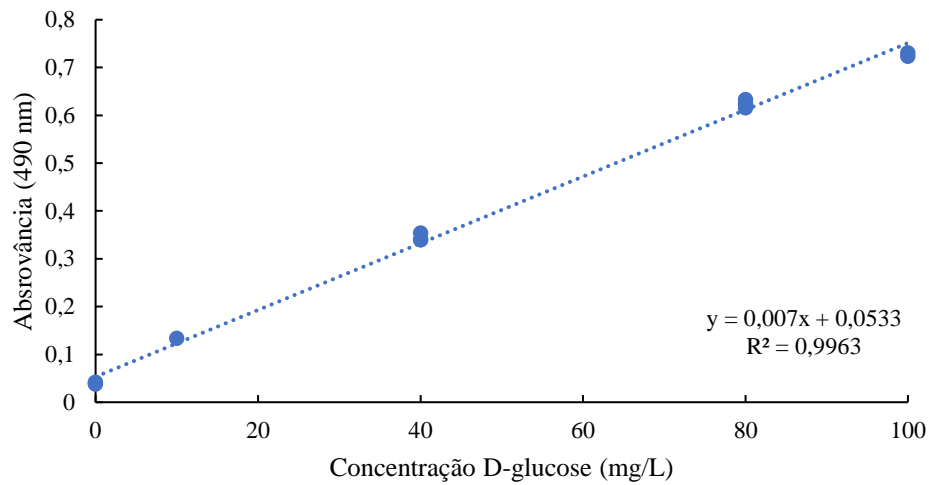


Figura A.1: Reta de calibração utilizada para a determinação de açúcares totais.

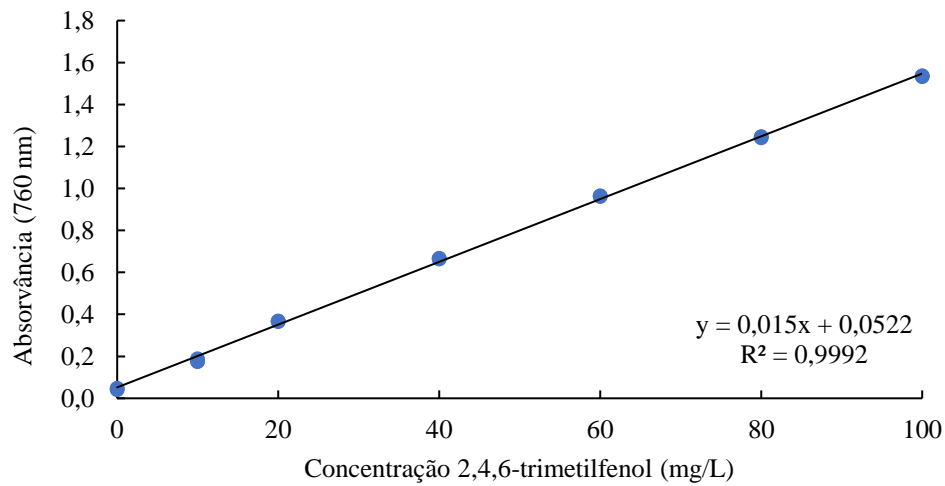


Figura A.2: Reta de calibração utilizada para a determinação de compostos fenólicos totais.

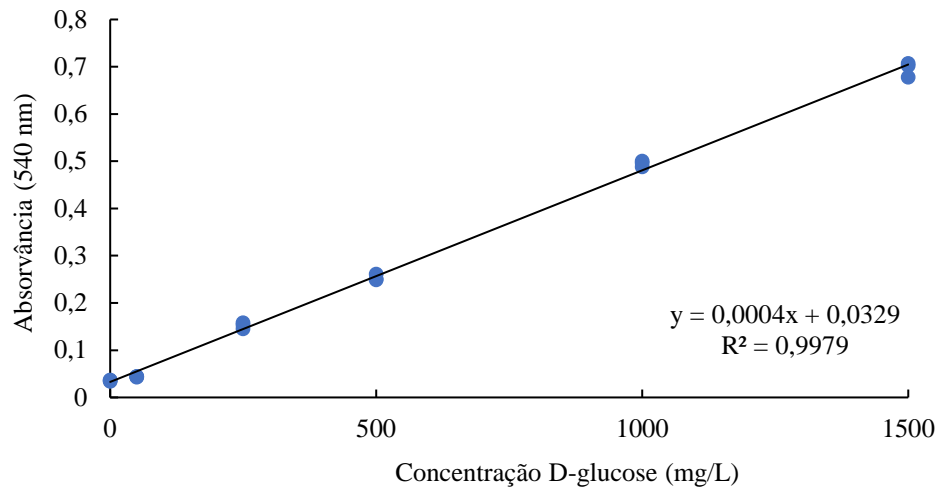


Figura A.3: Reta de calibração utilizada para a determinação de açúcares redutores

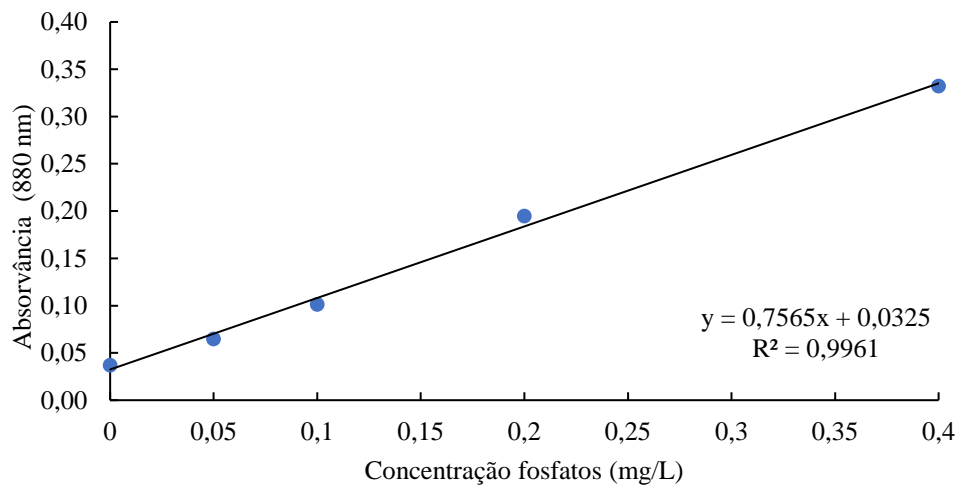


Figura A.4: Reta de calibração utilizada para a determinação de fósforo total.

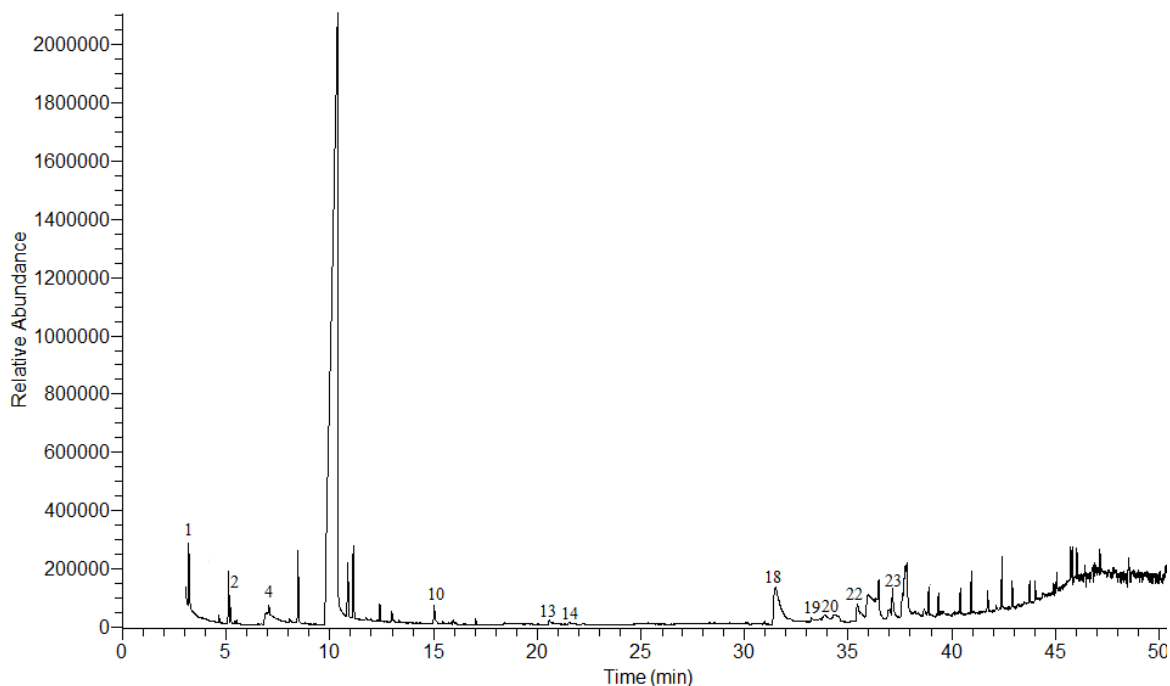


Figura A.5: Cromatograma correspondente ao ensaio de HTC a 200 °C, com biomassa CMC aditivada com 20% do resíduo lipídico.

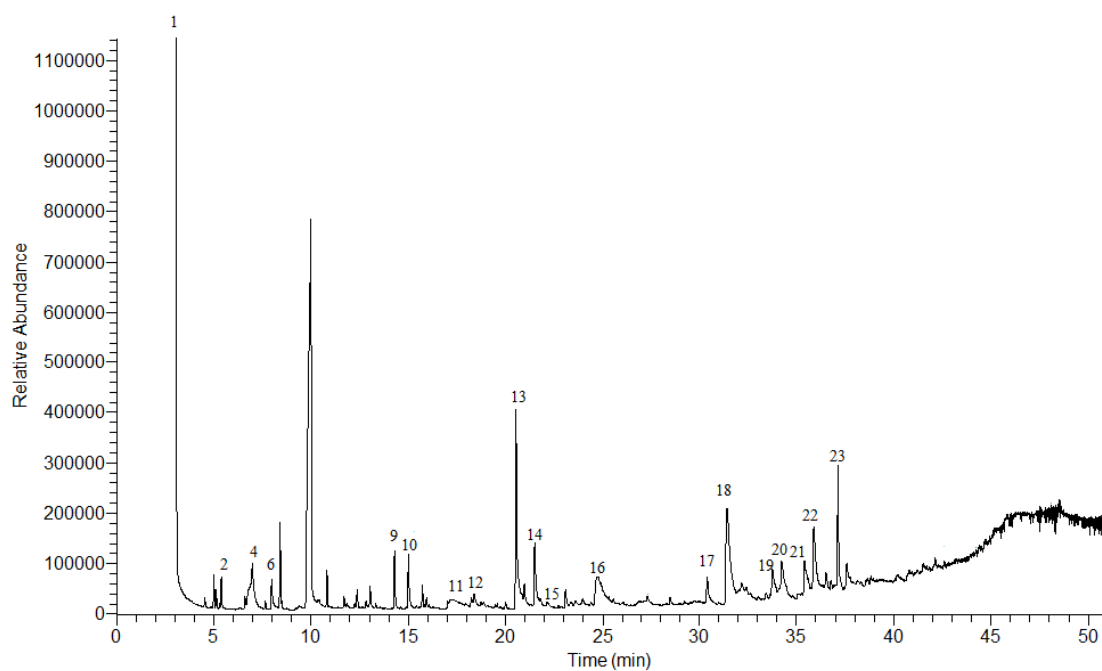


Figura A.6: Cromatograma correspondente ao ensaio de HTC a 250 °C, com biomassa CMC aditivada com 20% do resíduo lipídico e a uma razão biomassa: água de 1:10. Este ensaio é utilizado para o estudo da temperatura, da razão biomassa: água e da percentagem de incorporação.

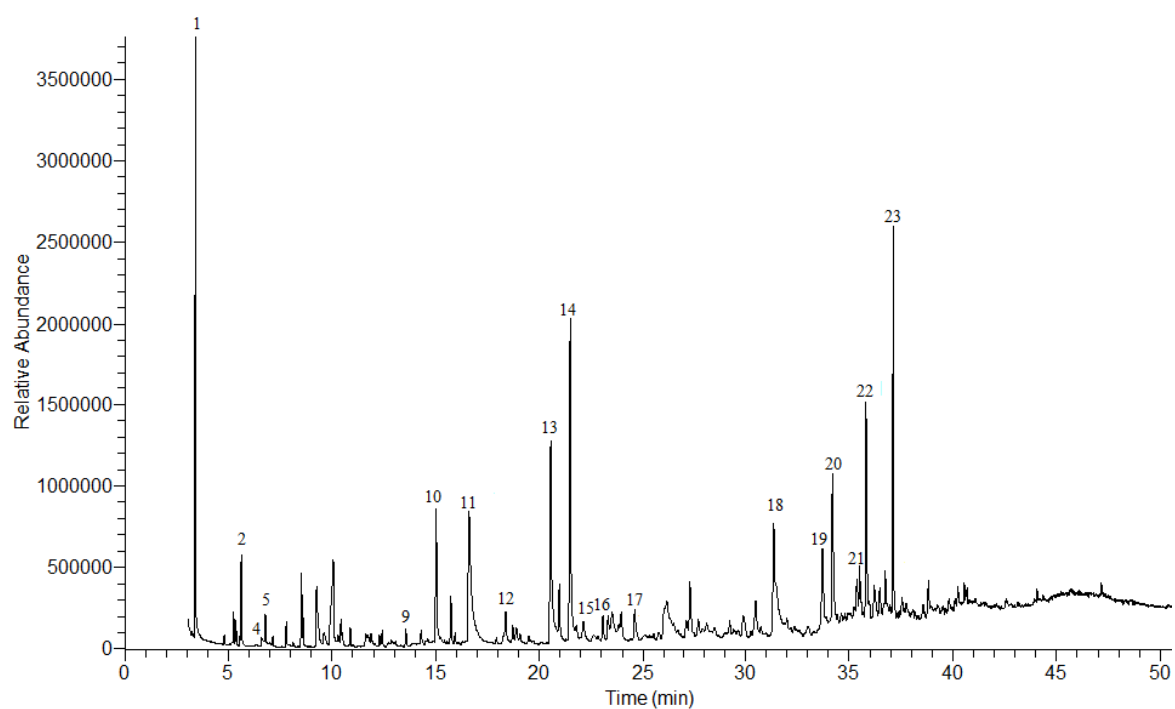


Figura A.7: Cromatograma correspondente ao ensaio de HTC a 300 °C, com biomassa CMC aditivada com 20% do resíduo lipídico.

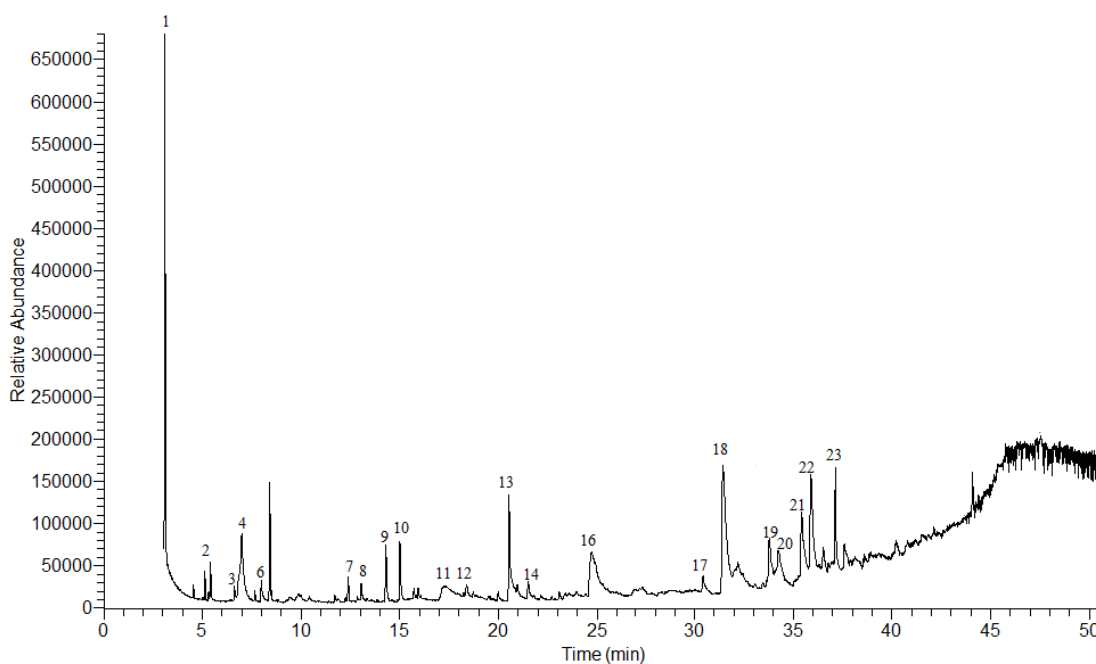


Figura A.8: Cromatograma correspondente ao ensaio de HTC de 250 mL de água e 25 g de biomassa CMC aditivada com 20 % do resíduo lipídico.

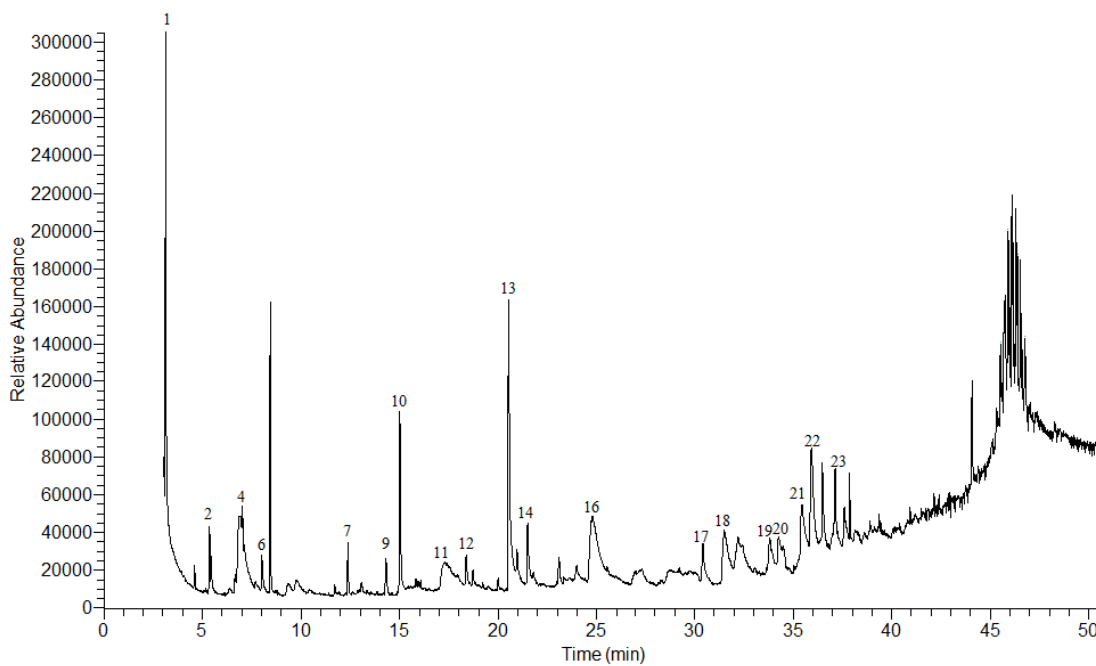


Figura A.9: Cromatograma correspondente ao ensaio de HTC, 750 mL de água e 75 g de biomassa CMC aditivada com 20 % do resíduo lipídico.

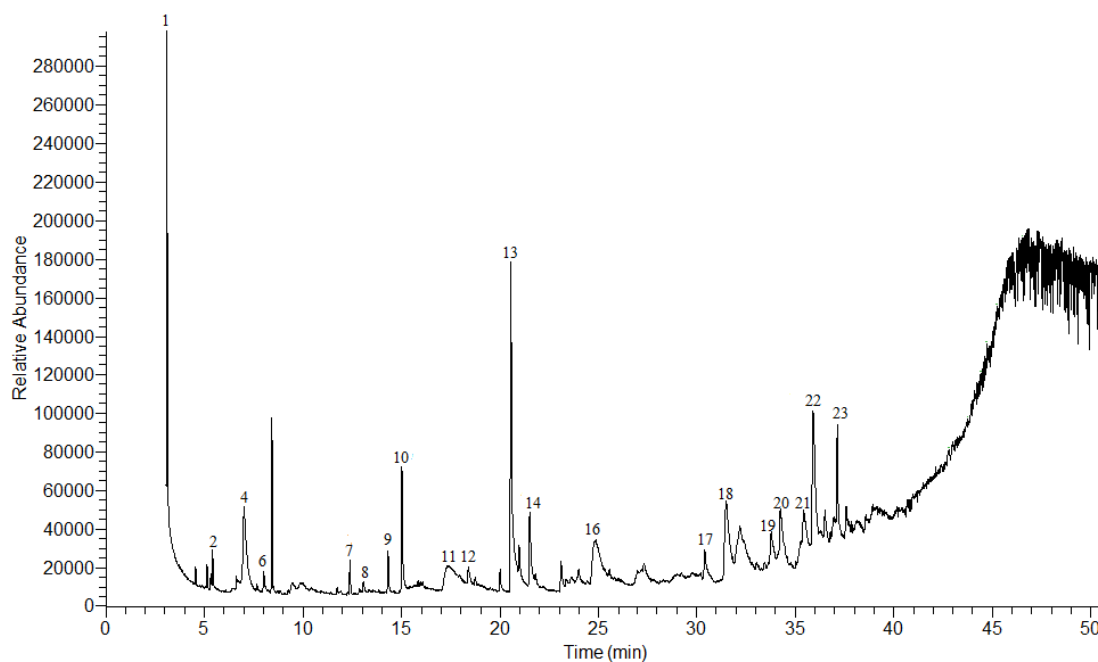


Figura A.10: Cromatograma correspondente ao ensaio de HTC, razão biomassa: água de 1:5.

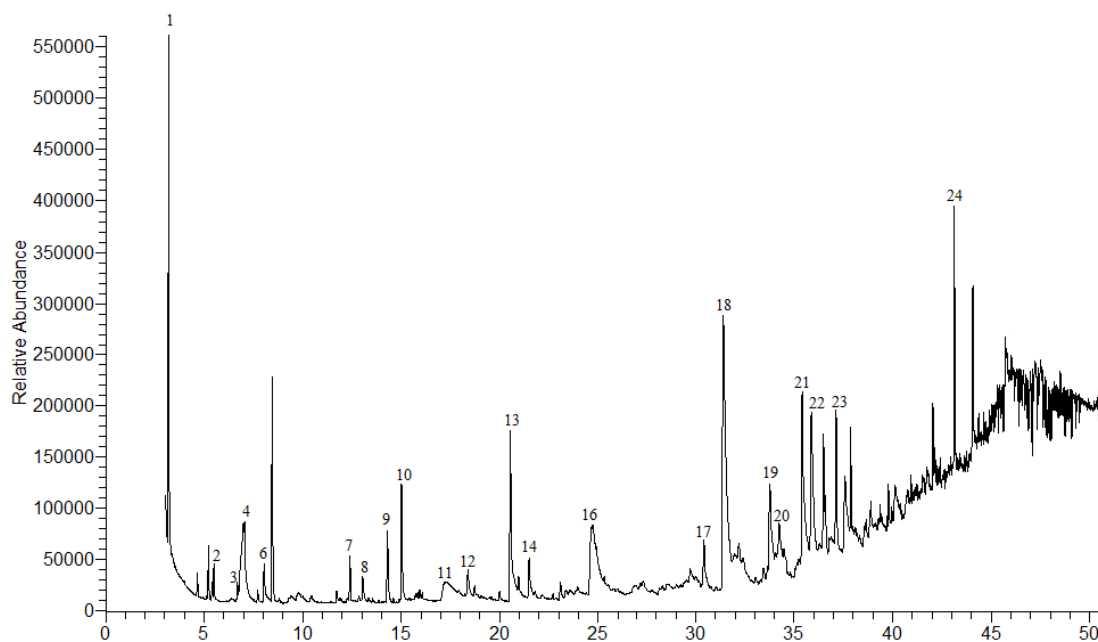


Figura A.11: Cromatograma correspondente ao ensaio de HTC com razão biomassa: água de 1:15.

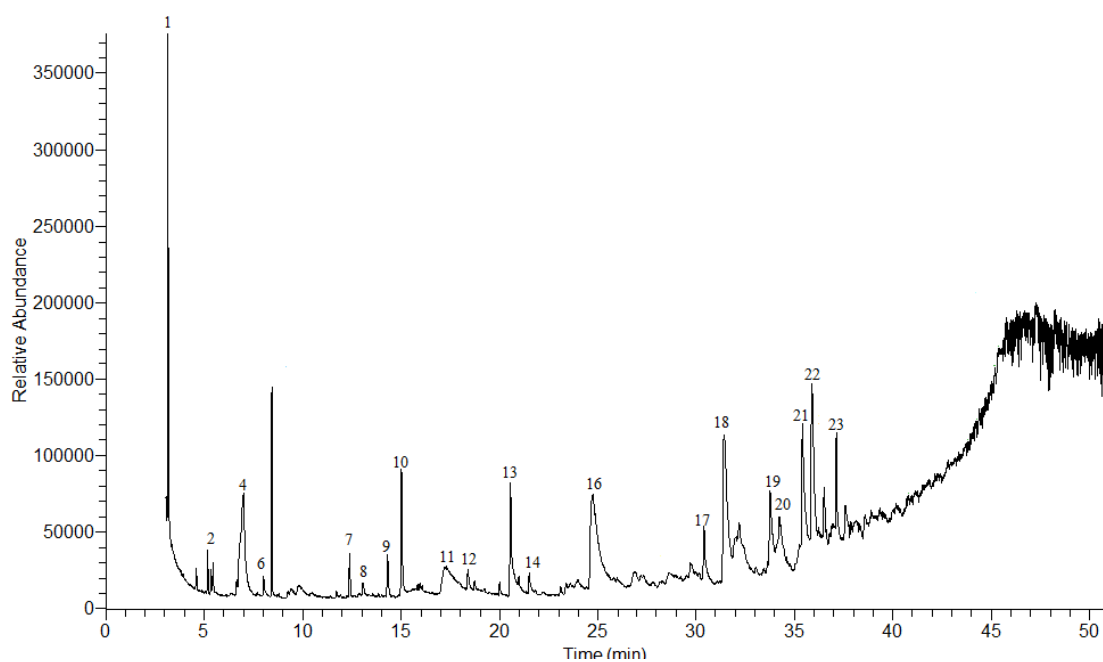


Figura A.12: Cromatograma correspondente ao ensaio de HTC com biomassa CMC pura (sem incorporação do resíduo lipídico) a 250 °C com uma razão biomassa: água de 1:10.